



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Berta
Álvarez Pérez

Tesis doctoral

Síntesis y estudio de nuevos
hidrocarburos policíclicos
aromáticos (HPAs) funcionales
con anillos de cuatro miembros.

Santiago de Compostela, 2022

Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Química

TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE
NUEVOS HIDROCARBUROS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) FUNCIONALES CON
ANILLOS DE CUATRO
MIEMBROS**

Berta Álvarez Pérez

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL DA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA

Dña. **Berta Álvarez Pérez**

Título de la tesis: **Síntesis y estudio de nuevos hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) funcionales con anillos de cuatro miembros.**

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento y declaro que:

- 1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
- 2) De ser el caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
- 3) Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.

Y me comprometo a presentar el Compromiso Documental de Supervisión en el caso que el original no esté depositado en la Escuela.

En **Santiago de Compostela, 29 de diciembre de 2021.**

Berta Álvarez Pérez

**Síntesis y estudio de nuevos hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs)
funcionales con anillos de cuatro miembros.**

Dña. **María Dolores Pérez Meirás** y D. **Diego Peña Gil**, catedráticos del Departamento de Química Orgánica e Investigadores Principales del Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), y en condición de directores,

INFORMAN:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por Dña. **Berta Álvarez Pérez**, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como directores de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

En **Santiago de Compostela, 29 de diciembre de 2021.**

María Dolores Pérez Meirás

Diego Peña Gil

Agradecementos

A realización desta tese doutoral non sería posible sen a inestimable axuda das seguintes persoas e institucións que, en maior ou menor grao, contribuíron a que este proxecto se fixese realidade.

Aos meus directores da tese, á Profa. Dolores Pérez e o Prof. Diego Peña pola oportunidade de facer este proxecto. Recordo cando che dixen, Dolores, que me faría a mellor amiga dos CBD, bueno eu puxen o mellor de min para conseguilo, non foron fáciles, gracias polo apoio e axuda. Gracias a vos tiven a honra de ser parte dos “Guitiáns”.

Ao Prof. Enrique Guitián, gracias, en primeiro lugar, por fundar un grupo como do que tiven o pracer de formar parte, por toda a axuda prestada e os consellos durante estes anos, e por último, pero non menos importante, gracias por finalmente levarnos ao Courel, conseguimos facer a nosa excursión.

Ao Prof. Agustín Cobas, pola inmensa axuda na realización de cálculos teóricos, indispensables para aumentar o valor do presente traballo, e a axuda para interpretar algúns resultados.

Ao Dr. Manuel Ortuño polos cálculos realizados.

Á Dra. Berta Gómez-Lor do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), pola súa acollida e valiosísimas ensinanzas sobre electroquímica.

A todos os organismos que financiaron esta investigación, especialmente ao Ministerio de ciencia, innovación y universidades pola axuda FPI.

Aos técnicos dos diferentes servizos do CACTUS. A todo o equipo de Resonancia Magnética, en especial a Ramón e Mencha pola súa axuda en todo o relacionado co RMN.

Ao servizo técnico do CiQUS, especialmente a Arcadio pola súa inestimable axuda, moito mais alá do seu estricto deber. A Pablo pola eficacia. Un agradecemento especial a Carmen, a señora da limpeza, por alegrarnos cada mañá co seu sorriso cando pasaba polo laboratorio.

A gran familia que atopei no PILI e se ampliou no PILE. Manuel, Sara, Sabe, Cris, Juampe, Iago, Jesús, Fati, Sale, Silvia, Antía, Rebequiña, Jeyu, Sabela A., Luis, Javi, Daniel, Adrián

M., Valentina, Antón, Carmen e Rubén por crear un bo ambiente no laboratorio e compartir almozos, comidas, cañas e ceas.

A Sara, a miña “nai” de laboratorio, por ser a primeira en ensinarme o funcionamento dun laboratorio e ter unha infinita paciencia, nunca vou a esquecer ese primeiro balón que che rompín no rotavapor. A Manuel, meu “pai” de laboratorio... non podía estar máis equivocada *allá* por 2014 mentras subía as escaleiras para entrar no PILI e solo pedía que Dolores non dixera o teu nome como persoa responsable de levarme... gracias Manuel, química e personalmente, non me poden ter topado con mellor persoa... e xa sabes “*Lisa, tú tienes la inteligencia para llegar hasta donde quieras. Y cuando llegues, yo estaré contigo para pedirte prestado*”. A Sabe, por todo, non podo elixir unha única cousa, fuches a miña irmá maior, que sempre estivo aí para todo, as infinitas risas e bos momentos, e sobretudo por estar nos malos, estes últimos anos sen ti foron menos *guays*, sen dúbida, botei moito de menos os nosos experimentos e conversacións. A Fati, por ser excelente, por ser a miña amiga e profesora, por estar sempre disposta a botar unha man, por todo o que me ensinaches de RMN, de química, de xogos de mesa e de bailes, fixeches que estos anos fosen mais divertidos e sempre vas a estar conmigo. A Iago, por ser o mellor mapache do pili, o que mais está a última dos paper que saen, o que sempre ten un mecanismo que propoñerche, nunca ninguén fará caixas de luz tan xeniais como as nosas. A Jesús, as mellores amizades empezan caéndose mal, e ese foi o noso caso, encantada de ter sido a “tua competencia” estos anos, gracias polas risas pero sobre todo polo apoio nos peores momentos, esos cafés estarán nas miñas memorias, eso e as conversacións unicamente con diálogos dos Simpsons que tiñamos entre Manuel, ti e eu. A Sale, polas tartas e os detalles. A Silvia, a iniciativa do afterwork era unha gran iniciativa, descubrimos que o karaoke era o noso. A Rebequiña, que me alegraches cada día que compartín contigo, no podería estar mais contenta de ter sido a “tua nai” de laboratorio, estou super orgullosa de ti. A Jeyu, polo teu interese na química, pero sobre todo por ter sido o noso mellor DJ mexicano en época de pandemia, “mamá” está orgullosa. A Javi, gracias por atiborrarme de gominolas... as empresas farmacéuticas agradeceranche a miña futura diabetes. A Luis, acabas de chegar, pero sei que te vas a quedar, gracias por ser o meu *coach* emocional personal. A Daniel, hoxe as palabras do día son: RAE: *hibernación* e RAG: *final*, non deixes nunca de ter esa ilusión pola química, aínda cando nolo poña difícil.

A todas as persoas coas que coincidín no laboratorio das que sen dúbida aprendín química e persoalmente.

As Piles, the original ones. Recordo ese sentimento desolador o día que Diego sacou o papeliño co meu nome e o de Sabe e nos tocou mudarnos ao PILE, ese foi o primeiro gran exemplo que tiven de que aínda que o principio sexamos contrarios aos cambios, estes poden ser extraordinarios. Alí atopeivos a vos, Isa, Nuria, Eva e Andrea, foi un placer compartir a metade da miña tese con vos, nunca vou esquecer os nosos bailes, comidas, amigas invisibles, decoracións navideñas, excursión, churrascadas, así como a axuda e o compañeirismo que de vos recibín. Convertistesvos en persoas das que se van a quedar para sempre. Isa, os muggles non nos entenden, nunca deixes de brillar como o fas, iluminas aos que temos a sorte de estar o redor teu. Nurita, mi queridísima cáncer, non puideron ter mellor amiga coa que ir a zumba, gracias por ensinarme o teu diccionario e refranero especial Cambados, e por estar sempre. Eva, eres increíble, aínda que perderas ao noso “pe-porrines” agradezco todas e cada unha das nosas conversacións. Andrea, que equivocada estaba cando te vin por primeira vez, que viva o xenio da Arousa.

Aos *veciños*, por sempre estar dispostos a axudar e colaborar, especialmente a Damián e Jesús Bello. Damián, fásme dar as gracias ao case envenenamento por Talio, que te trouxo a miña vida, e a SXGQ, eres unha persoa increíble cunha capacidade e coñecemento único, admírote moito.

A SXGQ e a toda a xente que forma parte dela, foi un placer verte nacer e axudarche a crecer, gracias por acercarme a divulgación científica e a verlle a cara de emoción a toda esa xente, que como a min, lles gusta a ciencia.

A D, que aínda que xa non estás, estiveches, e sabes que eres un dos grandes culpables desta tese.

A todos os compañeiros e compañeiras do CiQUS, que co seu carácter contribuíron a un bo ambiente laboral. A Roi, sei que che debo unha tarta, a Sergio, temos que volver a praia en versión 2 *Fast 2 Furious*, a Lamas, a ti podería incluírte “nas piles”, gracias por ser o meu compi nos últimos pasos.

Aos compis do máster, especialmente a Sandra, por estar sempre pendiente e disposta a dar un abrazo.

A todo o persoal da cafetería de mate, especialmente a Suso, Espe, Fina, Sheila, Oliva e Carlos por recibirme sempre con un sorriso, tratarme como se fose da casa e por alimentarme sobretudo este último ano.

As nenas do *Son da Pacah*, Noemí, Laura, Marce, Lucía e Bea, bueno Antía, chaquetiña, voute incluír aquí aínda que sabes que poderías estar case en calquera apartado deste agradecemento polo calorciño que me das. Gracias por facerme a transición mais fácil, polas horas de estudio, pola convivencia, polas ceas, polas cervezas, por Allariz, AporToallas, Málaga, Paris, a medieval...

A xente da carreira que en maior ou menor medida contribuíu a que chegase aquí. A Luis, Jose e Jes, o mellor que me deu a química, quen nos diría que sería a segunda doutora do grupo, sodes fundamentais, sempre estades aí, gracias por todo o que vivimos xuntos e por todo o que nos queda por vivir. Jes, gracias por todas e cada unha das infinitas cousas que fas por min, sen ti, eu, non sería eu, bendita "*vaquita que te recordó a mí*", gracias por crecer ao meu lado.

A miña familia, a toda, con todo o grande que é. Aos meus pais, Jovita e Alberto, porque ninguén podería ter mellores proxenitores nunca, por apoiarme sempre, por creer en min, por non dubidar das miñas capacidades, por educarme e facerme a persoa que son. Nunca existirán palabras que expresen o inmenso agradecemento e orgullo que sinto hacia e por vos. Á Noa, gracias, gracias, gracias (tamén podo incluír un por favor, se queres) por ser a mellor irmá, por dar a cara sempre por min, por axudarme en cada un dos pequenos pasos que din na miña vida, por ser e por estar. Ao igual que cos papis, non existen palabras que poda pronunciar ou escribir do que eres para min, gracias por ser o meu referente. Aos meus avós, aos que xa non están, e a Sara. Abuelo, a *asubiota* fíxose doutora, espero que estes orgulloso. Á Xiana, ao André e ao Iago, polos paseos, excursións, cumpleaños, cocidos, ect... gracias por preocuparvos por min, escoitarme e contar conmigo, os primos de San Fiz molamos moito. Xia ti fuches o meu primeiro contacto coa química como ciencia, na cafetería do instituto mentras preparabas un examen de formulación...e ata aquí me fixo chegar. Á Rebe, por ser ti, non podo imaxinar ter crecido e compartido todas as nosas experiencias con ninguén que non sexas ti. Ao Txema, por sacarme de quicio, e facerme mellorar ao replantearme as cousas, adoro a nosa relación de amor-odio.

A Trives, e todos os meus amigos de alá, especialmente a Bea, pola confianza infinita, pola amizade inquebrantable, sabes que sempre vou estar aí, igual que sempre o vas a estar ti, independentemente da distancia ou do tempo que pase.

Gracias tamén a todas as persoas que seguro me esquecerán de nomear

*A Jovita
A Alberto
A Noa*

°C	Grados centígrados
abs	Absorción
AFM	Microscopía de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
APCI	Ionización química a presión atmosférica. (<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionisation</i>)
AR	Alta resolución
Atm	Atmósfera
Bu	Butilo
CBD	Ciclobutadieno
COD	1,5-Ciclooctadieno
CV	Voltametría cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
d	Doblete
dba	<i>trans,trans</i> -Dibencilidenacetona
dd	Doble doblete
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
EM	Espectrometría de masas
em	Emisión
equiv	Equivalente
Et	Etilo
eV	Electronvoltio
GC-MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas
h	Hora
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
HPC	Hidrocarburos policíclicos conjugados
Hz	Hercio
I	Intensidad
i	Iso
IE	Impacto electrónico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
λ	Longitud de onda expresada en nanómetros
M	Molar
m	Multiplete, meta (m)
MALDI	Ionización por desorción láser asistida por matriz (<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>)
max	Máximo
Me	Metilo
MHz	Megahercio
min	Minuto
m/z	Relación masa/carga
NBS	N-Bromosuccinimida
nm	Nanómetro
o	orto
o-DCB	o-Diclorobenceno

OFET	Transistor de efecto campo orgánico (Organic Field-Effect Transistor)
OLED	Diodo emisor de luz orgánico (Organic Light-Emitting Diode)
OPVs	Células solares orgánicas (Organic Photo Voltaics Solar Cell)
opt	Óptico
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
p	para
pag	Página
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
Ref.	Referencia
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete, segundo
SOMO	Orbital molecular ocupado por un solo electrón (single occupied molecular orbital o <i>semi occupied molecular orbital</i>)
STM	Microscopía de efecto túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
STS	Espectroscopía de efecto túnel (<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>)
t	Triplete, tiempo o tert (t)
ta	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina
TMS	Trimetilsililo
TOF	Tiempo de vuelo (Time of Flight)
UHP	Peróxido de hidrógeno con urea (<i>Urea Hydrogen Peroxide</i>)
UHV	Ultra alto vacío (Ultra-High Vacuum)
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible
W	Vatios

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	5
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Hidrocarburos policíclicos conjugados	7
1.1.1. Estructura y propiedades	8
1.1.2. Aplicaciones en electrónica molecular: ejemplos seleccionados	15
1.1.3. Síntesis y estudio sobre superficie de HPCs con anillos de cuatro miembros.	23
1.2. Arinos: estructura, reactividad y aplicación a la síntesis de HPCs.....	27
1.2.1. Estructura y reactividad de los arinos.....	27
1.2.1.1. Métodos de generación de arinos.....	31
1.2.1.2. Reactividad de arinos.	33
1.2.2. Aplicación de las cicloadiciones de arinos en la síntesis de HPAs.	38
OBJETIVOS	45
2. OBJETIVOS	46
TRABAJO REALIZADO	47
3. TRABAJO REALIZADO	49
3.1. Síntesis de precursores de arinos y bisarinos derivados de bifenilenos.	49
3.1.1. Síntesis de precursores del 2,3-dideshidrobifenileno (2-bifenilino, 1).	50
3.1.2. Síntesis de un precursor del 2,3-dideshidrobenzo[<i>b</i>]bifenileno (4)	52
3.1.2.1. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo (16): Aproximación 1.....	55
3.1.2.2. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo (16): Aproximación 2.....	59
3.1.2.3. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo (16): Aproximación 3.....	61
3.1.3. Síntesis de precursores del 2,3,6,7-tetradeshidrobifenileno (5) y del 2,3,8,9-tetradeshidrobifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno (6).....	65
3.1.3.1. Aproximación a la síntesis de precursores de bisbifenilino 5	66
3.1.3.2. Aproximación a la síntesis de precursores del 2,3,8,9- tetradeshidrobifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno (6).	68
3.2. Estudio de reacciones sobre superficie de tetraetilnaftalenos sililados y de derivados bromados de bifenileno.	74
3.2.1. Estudio de reacciones de metátesis de enlace σ de tetraetil-naftalenos sililados.....	75
3.2.2. Síntesis y aproximación al estudio sobre superficie de de bifenilenos polibromados.....	83

3.3. Síntesis y estudio de oligoacenos con anillos de ciclobutadieno (CBD-oligoacenos) y sistemas relacionados.....	89
3.3.1. Derivados con geometría lineal: CBD-oligoacenos.....	89
3.3.1.1. Síntesis de epoxi-derivados de CBD-oligoacenos.	92
3.3.1.2. Cicloadición de arinos con ciclopentadienonas: síntesis de un CBD-oligoaceno de conjugación extendida.	99
3.3.1.3. Aromatización de los epoxiderivados de CBD-oligoacenos.	100
3.3.2. HPCs con anillos de ciclobutadieno con geometrías angulares y radiales	107
3.3.3. Síntesis de derivados con anillos de cinco miembros.....	113
3.3.4. Estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los HPCs con anillos de ciclobutadieno	121
3.4. Aproximación a la síntesis de híbridos dador-aceptor con puentes de tipo CBD-oligoacenos.....	131
3.4.1. Funcionalización de fullereno C ₆₀ con arinos derivados de bifenilenos.....	133
3.4.2. Síntesis del precursor de arino 149	139
3.4.3. Estudio preliminar del bisarino 6 y de su aplicación para la construcción de CBD-oligoacenos como puentes en díadas D-A.....	146
CONCLUSIONES	151
4. CONCLUSIONES	154
PARTE EXPERIMENTAL	157
5. PARTE EXPERIMENTAL	159
5.1. Procedimientos generales.....	159
5.2. Síntesis del 2,3-dibromobifenileno (3).	160
5.3. Síntesis del 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno (14).	161
5.4. Síntesis del 2-bromo-3-metoxinaftaleno (22).....	162
5.5. Síntesis del 3-bromo-2-naftalenol (20).	162
5.6. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-bromonaftalen-2-ilo (19).....	163
5.7. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de naftalen-2,3-diilo (24).....	163
5.8. Síntesis del 2,3-bis((trimetilsilil)etil)naftaleno (23).....	164
5.9. Síntesis del 2,3-dietilnaftaleno (18).....	165
5.10. Síntesis del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[<i>b</i>]bifenileno (17).	165
5.11. Síntesis del (3-bromobenzo[<i>b</i>]bifenil-2-il)trimetilsilano (26).....	166
5.12. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil) benzo[<i>b</i>]bifenil-2-ilo (16). Primera aproximación.....	166
5.13. Síntesis del 2,3-dibromobenzo[<i>b</i>]bifenileno (31).....	167
5.14. Síntesis del 2-bromo-3-metoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno (32).....	168
5.15. Síntesis del trimetil(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[<i>b</i>]bifenil-2-il)silano (30).	169
5.16. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil) benzo[<i>b</i>]bifenil-2-ilo (16).....	169
5.17. Síntesis del (6,7-dibromobifenil-2,3-diil)bis(trimetilsilano) (43).....	171
5.18. Síntesis del 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (41).	171
5.19. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis((trimetilsilil)etil)naftaleno (56).	172
5.20. Síntesis del 2,3,6,7-tetraetilnaftaleno (51).	172

5.21. Síntesis del (3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,8-diil)bis(trimetilsilano) (53a) y (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) (53b).....	173
5.22. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de 3,9-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,8-diilo (49a).....	174
5.23. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de 3,8-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,9-diilo (49b).....	175
5.24. Síntesis del ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (66).....	175
5.25. Síntesis del ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-dil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (65).....	176
5.26. Síntesis del ((3,6-dietinilnaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (64).....	177
5.27. Síntesis del ((3,6-bis(bromoetinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (67).....	177
5.28. Síntesis del 1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[<i>b,h</i>]bifenileno (92a).....	178
5.29. Síntesis del 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[<i>b,h</i>]bifenileno (92b)...	178
5.30. Síntesis del dibenzo[<i>hi,mn</i>]naftociclobuta[1,2- <i>b</i>]tetraceno (104).....	179
5.31. Síntesis del tris(naftociclobutadieno)trifenileno (115).....	180
5.32. Síntesis del bis(naftociclobutadieno)[<i>b,h</i>]fenantreno 117	180
5.33. Síntesis del tetrametil dibenzo[<i>b,h</i>]bifenileno-1,2,3,4-tetracarboxilato (116)	181
5.34. Procedimiento general para la síntesis de los epoxiCBDoligoacenos.....	181
5.34.1. Síntesis del 7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (94a).....	182
5.34.2. Síntesis del 9,10-dibromo-7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (94b).....	182
5.34.3. Síntesis del 6,15-dihidro-6,15-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (97).....	183
5.34.4. Síntesis del 7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (99a).....	184
5.34.5. Síntesis del 7,16-dimetil-7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (99b).....	184
5.34.6. Síntesis del 6,13-dihidro-6,13-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (96).....	185
5.34.7. Síntesis del diepoxibis(naftociclobutano)pentaceno 101b	185
5.35. Procedimiento general para la aromatización desoxigenativa de los epoxyCBDoligoacenos.....	186
5.35.1. Síntesis del nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (105a).....	186
5.35.2. Síntesis del 9,10-dibromonafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (105b).....	187
5.35.3. Síntesis del benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (111).....	187
5.35.4. Síntesis del bis(naftociclobutano)antraceno 106a	187
5.35.5. Síntesis del benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (110).....	188
5.36. Síntesis del 7,16-dimetilnafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (106b).....	188
5.37. Procedimiento general para la síntesis de <i>o</i> -triflatos de (trimetilsilil)arilo.	189
5.38. Síntesis del 2,3,5,8-tetrahidro-1 <i>H</i> -5,8-epoxiciclopenta[<i>b</i>]naftaleno (135).....	190
5.39. Síntesis del 5,8-dihidro-5,8-epoxinafto[2,3- <i>d</i>][1,3]dioxol (136).....	190

5.40. Síntesis del 1,2,3,5,7,8,9,11-octahidro-5,11-epoxidiciclopenta[<i>b</i> , <i>j</i>] antraceno (133).....	191
5.41. Síntesis del 5,11-dihidro-5,11-epoxiantra[2,3- <i>d</i> :6,7- <i>d'</i>]bis([1,3]dioxol) (134).....	191
5.42. Síntesis del 1,2,3,7,8,9-hexahidro-diciclopenta[<i>b</i> , <i>i</i>]antraceno (120).....	192
5.43. Síntesis del 2,3,6,7,8,11,12,13-octahidro-1 <i>H</i> -triciclopenta[<i>b</i> , <i>h</i> , <i>n</i>]trifenileno (118).....	192
5.44. Síntesis del trifenileno[2,3- <i>d</i> :6,7- <i>d'</i> :10,11- <i>d''</i>]tris([1,3]dioxol) (119).....	193
5.45. Síntesis del aducto 147 derivado de fullereno C ₆₀	193
5.46. Síntesis del aducto 148 derivado de fullereno C ₆₀	194
5.47. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2-ilo (152)	194
5.48. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)etnil) trifenileno-2-ilo (158).....	195
5.49. Síntesis del ((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (159).....	196
5.50. Síntesis del 2,3-dietnil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (151).	196
5.51. Síntesis del trimetil(2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno-11-il)silano (150).....	197
5.52. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(trimetilsilil)benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno-11-ilo (149).....	198
5.53. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-11,14-dihidro-11,14-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno (160).	199
5.54. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-8,11-dihidro-8,11-epoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno[2,3- <i>h</i>]bifenileno-2-ilo (164).....	200
5.55. Síntesis del bisendóxido 163.....	200
ANEXOS.....	205

RESUMEN

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral se dirige a estudiar la aplicación de la química de arinos a la síntesis de hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs) que contengan anillos de ciclobutadieno en su estructura, incluyendo derivados con geometría lineal que pueden considerarse análogos de acenos (CBD-oligoacenos). En este estudio sintético, tienen especial relevancia tanto las reacciones de cicloadición [2+2+2] de alquinos catalizadas por cobalto, que se emplean para la síntesis de precursores adecuados de arinos y bisarinos derivados de bifenileno, como las reacciones de cicloadición ([2+2+2] catalizadas por paladio y [4+2]) de estos nuevos arinos.

El estudio preliminar, teórico y experimental, de las propiedades electrónicas de estos HPCs con anillos de ciclobutadieno, que combinan corrientes de anillo aromáticas y antiaromáticas en sus estructuras, muestra un grado significativo de deslocalización electrónica a lo largo de los sistemas conjugados a la vez que una notable estabilidad, lo cual sugiere su potencial aplicación como nuevos semiconductores orgánicos y/o como cables moleculares. En este sentido, se incluyen en la tesis los avances realizados para el diseño y síntesis de híbridos dador-aceptor en los que se podría evaluar el comportamiento de los CBD-oligoacenos como cables moleculares.

Esta memoria incluye también el trabajo realizado en torno a tres objetivos secundarios, que se centró en la preparación de tres tipos de compuestos policíclicos conjugados, estrechamente relacionados con los sintetizados en el desarrollo del objetivo principal (tetraalquilil-naftalenos sililados, derivados polihalogenados de bifenileno y derivados de trifenileno y antraceno con anillos de cinco miembros) para el estudio de su comportamiento sobre superficie, trabajo que se lleva a cabo en colaboración con físicos especialistas en microscopia STM (microscopia de barrido de efecto túnel) y AFM (microscopia de fuerza atómica) de alta resolución.

O obxectivo principal desta Tese Doutoral dirixese a estudar a aplicación da química de arinos a síntese de hidrocarburos policíclicos conxugados (HPCs) que conteñan aneis de ciclobutadieno na súa estrutura, incluíndo derivados con xeometría lineal que poden considerarse análogos de acenos (CBD-oligoacenos). Neste estudo sintético, teñen especial importancia tanto as reaccións de cicloadición [2+2+2] de alquinos catalizadas por cobalto, que se usan para a síntese de precursores adecuados de arinos e bisarinos derivados de bifenileno, como as reaccións de cicloadición ([2+2+2] catalizadas por paladio e [4+2]) destes novos arinos.

O estudio preliminar, teórico e experimental, das propiedades electrónicas destes HPCs con aneis de ciclobutadieno, que combinan correntes de anel aromáticas e antiaromáticas nas súas estruturas, mostra un grado significativo de deslocalización electrónica ao longo dos sistemas conxugados a vez que unha notable estabilidade, o que suxire a súa potencial aplicación coma novos semicondutores orgánicos e/o como cables moleculares. Neste sentido, inclúese na presente tese os avances realizados no deseño e síntese de híbridos dador-aceptor nos que se podería avaliar o comportamento dos CBD-oligoacenos como cables moleculares.

Esta memoria inclúe tamén o traballo realizado ao redor de tres obxectivos secundarios, que se centrou na preparación de tres tipos de compostos policíclicos conxugados, estreitamente relacionados cos sintetizados no desenvolvemento do obxectivo principal (tetraalquilnil-naftalenos sililados, derivados polihaloxenados de bifenileno e derivados de trifenileno e antraceno con aneis de cinco membros) para o estudo do seu comportamento sobre superficie, traballo que se leva a cabo en colaboración con físicos especialistas en microscopia STM (microscopia de barrido de efecto túnel) e AFM (microscopia de forza atómica) de alta resolución.

The main objective of this PhD thesis is aimed to explore the application of aryne chemistry to the synthesis of polycyclic conjugated hydrocarbons (PCHs) containing cyclobutadiene rings in their structure, including derivatives with linear geometry that can be considered as acene analogues (CBD-oligoacenes). In this synthetic study, both the cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reactions of alkynes, which are used for the synthesis of suitable precursors of biphenylene-derived arynes and bisarynes, and the cycloaddition reactions (palladium-catalyzed [2+2+2] and [4+2]) of these new arynes are of particular relevance.

Preliminary theoretical and experimental study of the electronic properties of these PCHs containing cyclobutadiene rings, which combine aromatic and antiaromatic ring currents in their structures, show a significant degree of electronic delocalization along the conjugated system while remarkable stability, suggesting their potential application as new organic semiconductors and/or as molecular wires. In this sense, the thesis includes the advances made for the design and synthesis of donor-acceptor hybrids in which the behavior of CBD-oligoacenes as molecular wires could be evaluated.

This dissertation also includes the work carried out around three secondary objectives, which focused on the preparation of three types of conjugated polycyclic compounds, closely related to those synthesized in the development of the main goal (silylated tetraalkynyl-naphthalenes, polyhalogenated biphenylene derivatives and triphenylene or anthracene derivatives with five-membered rings) for the study of their behavior *on surface*, work carried out in collaboration with physicists specialized in high-resolution STM (scanning tunneling microscopy) and AFM (atomic force microscopy).

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Hidrocarburos policíclicos conjugados

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs)¹ constituyen una extensa familia de compuestos orgánicos cuyas estructuras se caracterizan por la fusión de dos o más sistemas cíclicos π -conjugados, generalmente anillos bencénicos. Suelen incluirse también en esta clasificación derivados que contienen anillos de cuatro, cinco, siete u ocho miembros, algunos de los cuales no son propiamente aromáticos, por lo que resulta más adecuada las denominaciones genéricas de arenos policíclicos² o hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs). La Figura 1 muestra la estructura de algunos HPCs sencillos y sus nombres sistemáticos.³

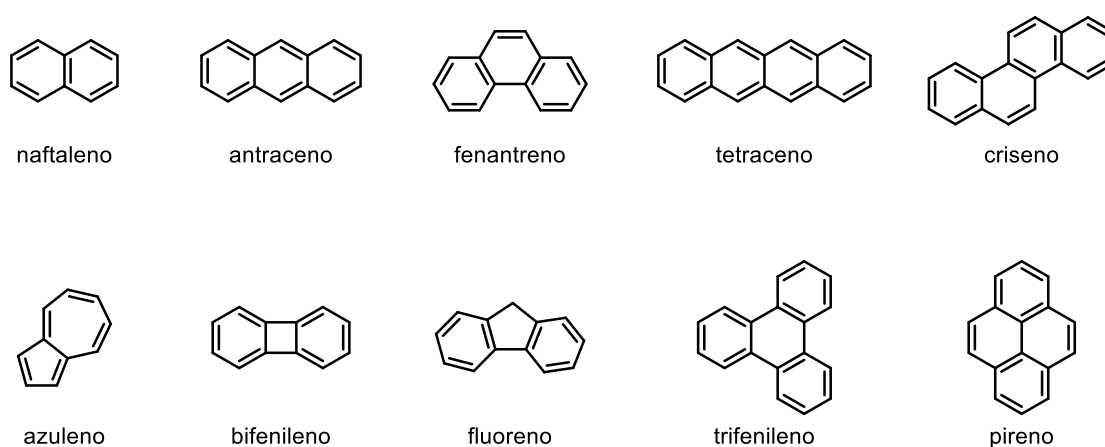


Figura 1. Ejemplos de HPCs sencillos, formados por la fusión de 2-4 anillos

Los HPCs se encuentran en la naturaleza formando parte de combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo⁴ y se forman, además, en los procesos de combustión de la materia orgánica. Se encuentran también presentes en el espacio interestelar⁵ y en meteoritos⁶, pudiendo representar hasta el 30% del carbono detectado en la galaxia. El carácter potencialmente carcinogénico⁷ de algunos de estos compuestos y su ubicua presencia en nuestro entorno ha estimulado el interés su investigación en el ámbito de las ciencias ambientales.⁸

¹ (a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, vol. I/II, Academic Press, London, **1964**; (b) R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; (c) J. C. Fetzer, *Large ($c \geq 24$) polycyclic aromatic hydrocarbons*, John Wiley & Sons, **2000**; (d) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, **2000**.

² *Polycyclic Arenes and Heteroarenes*, Ed.: Q. Miao; Wiley-VCH Verlag, **2016**.

³ Moss, G. P. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143.

⁴ Richter, H.; Howard, J. B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565.

⁵ Tielens, A. G. G. M. *Annu. Rev. Astron. Astr.* **2008**, *46*, 289.

⁶ (a) Cook, D. J.; Schlemmer, S.; Balucani, N.; Wagner, D. R.; Steiner, B.; Saycally, R. J. *Nature* **1996**, *380*, 227; (b) Becker, L.; Glavin, D. P.; Bada, J. L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 475.

⁷ A. Lurch, *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Imperial College. Press, London, **2005**.

⁸ (a) Samanta, S. K.; Singh, O. V.; Jain, R. K. *Trends Biotech.* **2002**, *20*, 243; (b) Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. *Environ. Int.* **2013**, *60*, 71.

En los últimos años, el interés de la comunidad científica en los HPCs ha experimentado un notable crecimiento, debido a que estos compuestos se encuentran entre los sistemas moleculares con mayor potencial para el desarrollo de la electrónica orgánica, la fotónica, la nanoelectrónica y, en el extremo de la miniaturización, la electrónica unimolecular. La utilización de moléculas π -conjugadas de tamaño discreto como semiconductores orgánicos para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos constituye un área de investigación muy activa desde hace más de dos décadas.^{9,10} Por otra parte, en los últimos años el interés en la química de HPAs (y en general, de HPCs) de conjugación extendida experimentó un crecimiento extraordinario derivado del descubrimiento del grafeno,¹¹ y de la necesidad de disponer de grafenos de tamaño nanométrico con geometría y periferia definidas (nanografenos), aspectos cruciales para el estudio de las propiedades de estos materiales.

1.1.1. Estructura y propiedades

La estructura de los HPCs está determinada por la fusión de sistemas cíclicos π -conjugados (generalmente anillos bencenoides), en diferentes topologías. Dos anillos que comparten sólo dos átomos y un enlace se dice que están *orto*-fusionados, mientras que cuando en un sistema policíclico un anillo comparte lados diferentes de dos anillos que están *orto*-fusionados entre sí, se dice que el primero está *orto*- y *peri*-fusionado a los otros dos anillos (Figura 2).²

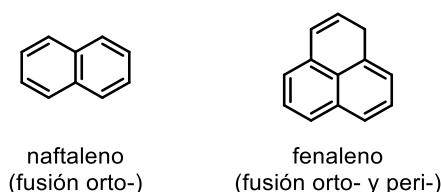


Figura 2. Denominación de los modos de fusión de anillos en HPCs

La nomenclatura de estos compuestos parte de los nombres triviales de un conjunto de HPAs (ver Anexo 1 en ref. 3). Para nombrar un sistema policíclico, (1) se identifica el HPA con nombre trivial de mayor prioridad contenido en su estructura, (2) se dibuja de modo que el máximo número de anillos alineados se orienten de forma horizontal (si es posible más de una orientación, se elige aquella con un mayor número de anillos en el

⁹ (a) *Organic Electronics for a Better Tomorrow: Innovation, Accessibility, Sustainability*, White Paper from the Chemical Sciences and Society Summit (CS3); San Francisco, 2012; (b) *Organic Optoelectronic Materials*, Ed.: Y. Li; Springer, 2015; (c) Sun, Z.; Yen, Q.; Chi, C.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857; (d) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, 2208; (e) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158; (f) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319; (g) Ostroverkhova, O. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279; (h) Wang, X.-Y.; Yao, X.; Müllen, K. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099.

¹⁰ *Carbon-Rich Compounds: From Molecules to Materials*. Eds. M. M. Haley, R. R. Tywinski. Wiley-VCH Verlag, **2006**.

¹¹ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A.A. *Science* **2004**, *306*, 669.

cuadrante superior derecho), (3) se asignan letras a los lados la periferia de este HPA matriz, en orden alfabético y siguiendo el sentido de las agujas del reloj, comenzando por el enlace situado más a la izquierda en el cuadrante superior derecho; (4) se escribe el nombre, indicando como prefijos los correspondientes a los anillos (bencénicos o más complejos) fusionados al sistema matriz e indicando mediante letras, entre corchetes, las posiciones de fusión. La Figura 3 ilustra un ejemplo de asignación de nombre sistemático a un areno policíclico.

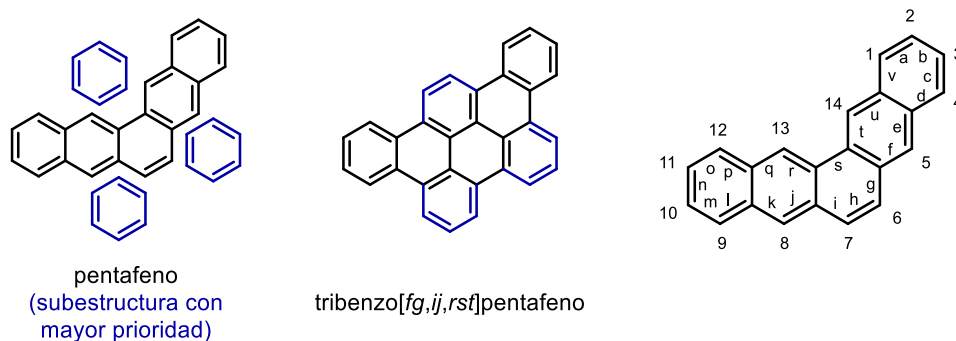


Figura 3. Ejemplo de aplicación de las reglas de nomenclatura en HPAs y HPCs

Entre las características estructurales de los HPAs relacionadas con sus propiedades, cabe destacar la forma de la periferia del sistema policíclico. Pueden distinguirse periferias de tipo *armchair*, que suelen asociarse a una mayor energía de estabilización por resonancia, y periferias de tipo *zigzag*, características de sistemas con menor estabilización por resonancia, valores del *gap* HOMO-LUMO reducidos y una mayor reactividad.¹² Otras clasificaciones de las regiones periféricas de un HPA distinguen las denominadas *regiones-L* (características de las zonas de fusión lineal de anillos bencénicos, borde *zigzag*) y *regiones-K*, que corresponden a la parte convexa de un borde de tipo *armchair*.¹³ En cuanto a las áreas limitadas por los bordes cóncavos, se denominan zonas *bahía*, *ensenada* o *fiordo*, dependiendo del número de enlaces C-C que limitan estas áreas (3, 4 o 5 enlaces, respectivamente) (Figura 4).

¹² Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526.

¹³ Ehrenhauser, F. S. *Polycycl. Aromat. Comp.* **2015**, *35*, 161.

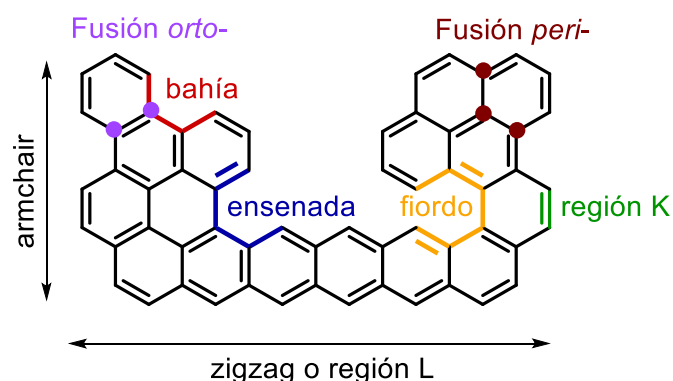


Figura 4. Denominaciones de las regiones periféricas en arenos policíclicos

La estructura de los sistemas π -conjugados mono- y policíclicos está estrechamente relacionada con su estabilidad y propiedades, siendo especialmente importante la relación entre la estructura y la *aromaticidad* del sistema,¹⁴ que en muchos casos se puede establecer a través de reglas relativamente simples.¹⁵ Así, la regla de Hückel¹⁶ permite predecir si un sistema cíclico planar, totalmente conjugado, será aromático ($4n+2$ electrones- π) o antiaromático ($4n$ electrones- π), mientras que la regla de Baird¹⁷ se aplica a los sistemas en estado excitado triplete, o la regla de Hirsch¹⁸ a sistemas esféricos como los fullerenos. Las conclusiones derivadas de la aplicación de estas reglas muestran, generalmente, buena concordancia con datos experimentales relacionados con el carácter aromático/antiaromático de un sistema (p. ej., medidas estructurales,¹⁹ magnéticas,²⁰ energías de hidrogenación,²¹ etc.) y con parámetros calculados mediante métodos computacionales, como los valores de NICS (*nucleus independent chemical shifts*),²² HOMA (*harmonic oscillator model of aromaticity*)²³ o los gráficos de anisotropía de la densidad de corriente inducida (ACID plots).²⁴

En los años 70, E. Clar desarrolló un modelo sencillo para estimar la estabilidad de los arenos policíclicos, que se conoce como la regla del sextete de Clar o, simplemente, regla de Clar.²⁵ Al dibujar la estructura de un HPA, los electrones π se pueden agrupar

¹⁴ Gleiter, R.; Haberhauer, G. *Aromaticity and other conjugation effects*, Wiley-VCH, **2012**.

¹⁵ Solá, M. *WIREs Comput. Mol Sci.* **2019**, *9*, e1404

¹⁶ Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204.

¹⁷ (a) Baird, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941; (b) Rosenberg, M.; Dahlstrand, C.; Kilså, K.; Ottosson, H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5379.

¹⁸ Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915.

¹⁹ Krygowsky, T. M.; Szatyłowicz, H.; Stasyuk, O. A.; Dominikowska, J.; Palusiak, M. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383.

²⁰ Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.

²¹ Mucsi, Z.; Viskolcz, B.; Csizmadia, I. G. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1123.

²² Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; von Ragué Schleyer, P. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

²³ (a) Cyrański, M. C.; Stepién, B. T.; Krygowski, T. M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9663. (b) Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Jiao, H. J.; Stahl, F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643.

²⁴ (a) Herges, R.; Geuenich, D. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 3214; (b) Geuenich, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3758.

²⁵ E. Clar, *The aromatic sextet*, Wiley, London, **1972**.

en sextetes dentro de un anillo (*aromatic π -sextets*)²⁶, que suelen representarse como círculos inscritos en el anillo. De acuerdo con la regla de Clar, los sextetes de electrones π se asocian a un grado importante de deslocalización electrónica y a una estabilización aromática particularmente fuerte, mientras que los enlaces no incluidos en un sextete- π están más localizados y corresponden a posiciones más reactivas del sistema policíclico. Así, la regla de Clar establece que la estructura de resonancia más representativa de un sistema policíclico conjugado, y que caracteriza mejor sus propiedades es aquella que contiene más sextetes aromáticos. La regla permite también comparar la estabilidad por resonancia de HPCs isóméricos, siendo más estables aquellos cuya forma resonante más representativa contiene más sextetes de Clar.²⁷ La Figura 5 ilustra la aplicación de esta regla a tres HPAs sencillos como el antraceno, el fenantreno y el trifenileno. El antraceno (Figura 5a) puede representarse mediante tres estructuras, cada una de las cuales solo contiene un sextete de Clar, indicativo de un grado de aromaticidad similar para los tres anillos, lo cual se ha confirmado a través de distintos indicadores de aromaticidad local.²⁸ En el caso del fenantreno (Figura 5b) la estructura de la derecha, con dos sextetes de Clar, sería la más representativa, lo cual corresponde con la mayor aromaticidad local identificada para los anillos terminales y con la demostrada reactividad del doble enlace parcialmente localizado del anillo central. Por último, el trifenileno (Figura 5c) puede representarse mediante una estructura resonante con tres sextetes de Clar, lo cual se asocia con la especial estabilidad de este compuesto. Los HPAs en los que todos los electrones π forman parte de sextetes aromáticos, como el trifenileno, suelen clasificarse como totalmente bencenoides (*fully benzenoid*).

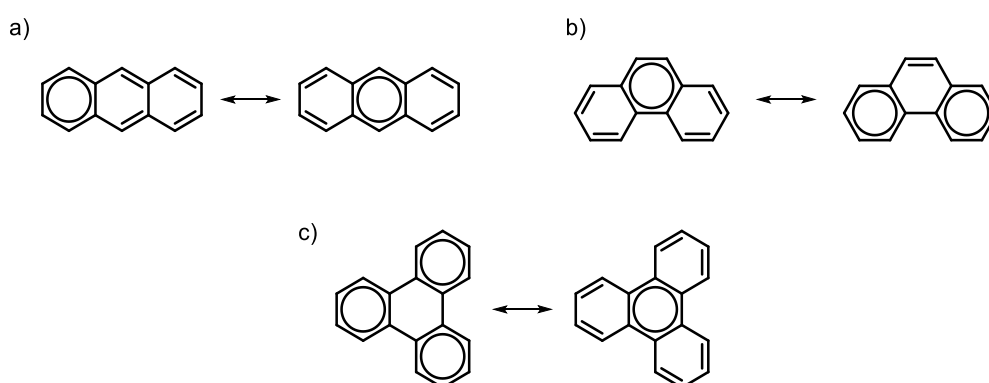


Figura 5. Estructuras de Clar de antraceno (a), fenantreno (b) y trifenileno (c)

Múltiples evidencias experimentales y teóricas demuestran que las propiedades físicas y químicas de los HPCs, en particular de los hidrocarburos bencenoides, pueden

²⁶ Armit, J. W.; Robinson, R. J. *Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 1604.

²⁷ Solà, M. *Front. Chem.* **2013**, 1, 4.

²⁸ Portela, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2509.

explicarse de forma muy adecuada mediante la aplicación del modelo de Clar. Desde el punto de vista experimental, la correlación entre la predicción de la estructura resonante más representativa y las medidas de distancias de enlace es, habitualmente, excelente, como lo demuestran los datos de difracción de rayos X de diversos poliarenos. Así, para el pentaceno, se han determinado distancias de enlace equivalentes en el anillo central (C¹-C²: 1.44 Å; C²-C⁷: 1.46 Å, ver figura 6a), que contrastan con una mayor alternancia de enlace en los anillos periféricos (p. ej. C⁵-C⁶: 1.35 Å, C⁶-C⁹: 1.43 Å).²⁹ En el caso del kekuleno (figura 6c) las mayores distancias C-C corresponden, como cabría esperar, al enlace situado entre sextetes aromáticos, C⁵-C⁶ (1.46 Å), seguido del enlace C²-C³ (1.43 Å), mientras que el enlace más corto, C³-C⁴, presenta una longitud de enlace de 1.35 Å, próxima a la de un doble enlace C=C localizado.³⁰ Técnicas más recientes, como la microscopía de fuerza atómica (AFM) de ultra-alta resolución, que permite obtener imágenes de moléculas individuales con resolución atómica y determinar los órdenes de enlace en las regiones interiores de las moléculas, confirman también esta concordancia.³¹

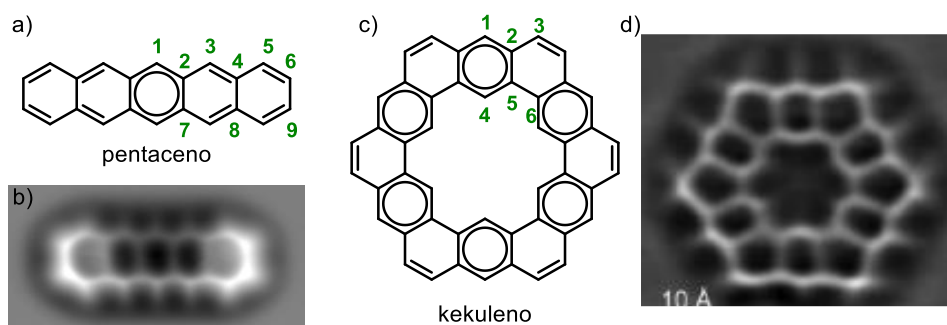


Figura 6. (a) y (c): Estructuras de Clar del pentaceno y del kekuleno, respectivamente. (b) y (d) Imágenes AFM del pentaceno^{31a} y el kekuleno^{31c} sobre Cu(111), respectivamente, adquiridas con una punta funcionalizada con CO en modo de altura constante, (*reproducidas de las referencias 31a y 31c, permisos en los anexos*)

La aromaticidad global y local de los sistemas policíclicos conjugados puede analizarse también a través de distintas aproximaciones computacionales.³² Por su especial interés en el desarrollo de esta Tesis Doctoral mencionaremos a continuación el uso de los desplazamientos químicos independientes del núcleo, NICS, introducidos por Schleyer³³

²⁹ Mattheus, C. C.; Dros, A. B.; Baas, J.; Meetsma, A.; De Boer, J. L.; Palstra, T. T. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 939.

³⁰ Staab, H. A.; Diederich, F. *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3504.

³¹ (a) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110; (b) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326; (c) Pozo, I.; Majzik, Z.; Pavliček, N.; Melle-Franco, M.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L.; Pérez, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15488.

³² Solà, M.; Feixas, F.; Jiménez-Halla, J. O. C.; Matito, E.; Poater, J. *Symmetry* **2010**, *2*, 1156.

³³ (a) Schleyer, P. von R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; (b) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. von R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

en 1996 y que probablemente constituyen los descriptores teóricos de aromaticidad más empleados. Los NICSs, en su definición inicial, representan una medida del apantallamiento magnético absoluto calculado en el centro de cada anillo de un sistema mono- o policíclico. Las limitaciones del modelo inicial llevaron al desarrollo de aproximaciones complementarias, como el cálculo del NICS a una distancia de 1.0 Å sobre el plano de cada anillo [NICS (1)],³⁴ que minimiza los efectos de la influencia del esqueleto σ y maximiza el efecto del sistema π o el desarrollo del método NICS-XY-scan,³⁵ que permite la determinación de corrientes de anillo locales y globales en sistemas conjugados policíclicos. En todos los modelos, los valores negativos de NICS denotan aromaticidad, mientras que los valores positivos se asocian a antiaromaticidad.^{36,37} La Figura 7 muestra los valores de NICS(1) calculados sobre cada uno de los anillos de tres HPCs tricíclicos sencillos: los valores obtenidos para el antraceno y el fenantreno concuerdan de forma excelente con el análisis de la estructura electrónica según el modelo de Clar, comentado en la figura 5, mientras que el valor positivo del anillo central del bifenileno refleja el carácter antiaromático del sistema de ciclobutadieno, que se asocia también a la aromaticidad reducida (NICS > -5 ppm) de los anillos bencenoides adyacentes.

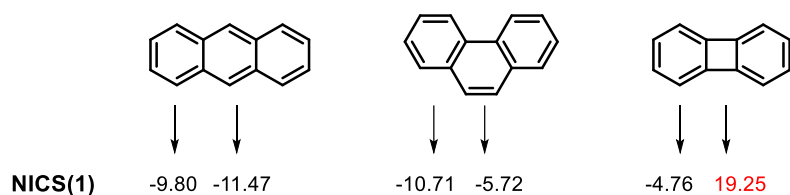


Figura 7. Valores de NICS(1) calculados al nivel de teoría RB3LYP/6-311+G**, para antraceno, fenantreno y bifenileno^{33b}

Un método complementario para analizar la aromaticidad en base a criterios magnéticos es a través del análisis de la anisotropía de la densidad de corriente inducida (ACID), método desarrollado por Herges para cuantificar y visualizar la deslocalización electrónica.²⁴ En las gráficas ACID (ACID plots) los vectores densidad de corriente indican una corriente de anillo diatrópica (aromática) cuando están orientados en el sentido de las agujas del reloj, y paratrópica (antiaromática) cuando se orientan en sentido de giro antihorario. Un trabajo reciente de Ottosson, London y colaboradores emplea los dos métodos mencionados, entre otros, para realizar un estudio comparativo

³⁴ Schleyer, P. von R.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. van E.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.

³⁵ Gershoni-Poranne, R.; Stanger, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5673.

³⁶ Para una revisión crítica reciente, ver: Stanger, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3120.

³⁷ Inostroza, D.; García, V.; Yáñez, O.; Torres-Vega, J. J.; Vásquez-Espinal, A.; Pino-Rios, R.; Báez-Grez, R.; Tiznado, W. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 8345.

^{33b} Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. von R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

²⁴ (a) Herges, R.; Geuenich, D. *J. Phys. Chem. A*, **2001** *105*, 3214; (b) Geuenich, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758.

de la (anti)aromaticidad del bifenileno y el pentaleno en HPCs adecuadamente diseñados que contienen ambos sistemas.³⁸ La Figura 8 permite visualizar el carácter antiaromático local del anillo de ciclobutadieno en el fragmento de bifenileno, y de los anillos de cinco eslabones en el fragmento de pentaleno, tanto mediante el método NICS-XY-scan (fig. 8a, valores positivos para estos anillos) como a través de los ACID plots (fig. 8b, vectores de densidad de corriente inducida en sentido de giro antihorario), siendo más marcada la antiaromaticidad del pentaleno, especialmente en el tetraciclo con fusión lineal.

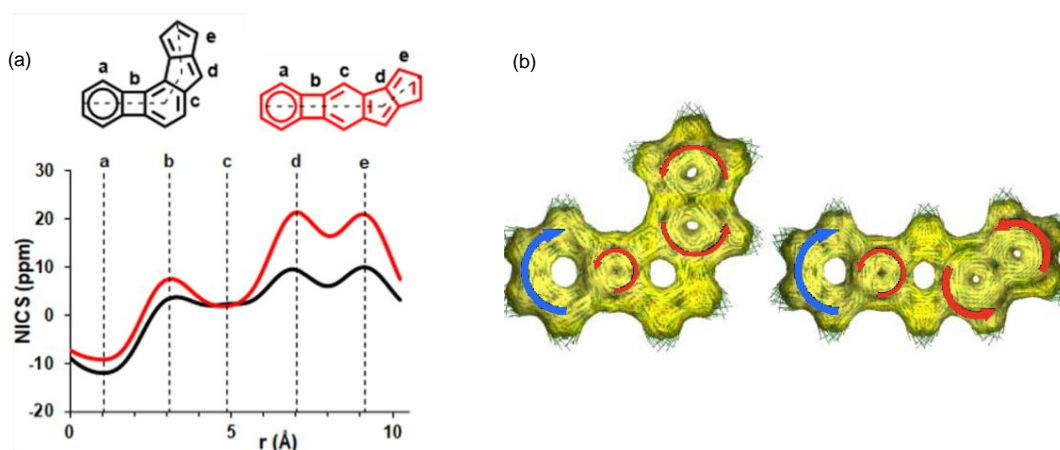


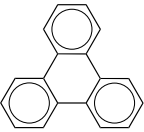
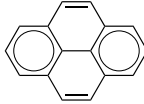
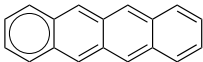
Figura 8. NICS-XY scans y ACID plots de dos bifenileno-pentalenos isoméricos,³⁸ (reproducida de la ref. 38, permisos en los anexos).

La estructura de los HPCs influye de forma drástica en las propiedades electrónicas de estos compuestos, lo cual se refleja de forma evidente en sus espectros de absorción y de emisión. A modo de ejemplo, la Tabla 1 recoge una selección de las propiedades fotofísicas de cuatro arenos tetracíclicos, representativos de distintas familias de HPAs identificables a través de características estructurales específicas.³⁹ Se puede comprobar que el trifenileno, un HPA totalmente bencenoide, presenta absorción a longitud de onda relativamente baja en comparación con el pireno, HPA de menor tamaño que contienen regiones K y dos sextetes de Clar, y muy inferior a la del tetraceno, con periferia zigzag y un único sextete de Clar en su estructura. La absorción a longitudes de onda largas se asocia a valores reducidos del *gap* HOMO-LUMO, característica importante en el diseño de semiconductores orgánicos, pero que también implica, habitualmente, una estabilidad química reducida.

³⁸ Mayer, P. J.; El Bakouri, O.; Holczbauer, T.; Samu, G. F.; Janaáký, C.; Ottosson, H.; London, G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5158.

³⁹ Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315.

Tabla 1. Longitudes de onda de absorción y de emisión de HPAs seleccionados³⁹

	Absorción (nm)			Fluorescencia (nm)
	bandas α	bandas ρ	bandas β	
	320	285	260	355, 370
	372	334	272	370; 400
	–	480	285	475, 513, 555

1.1.2. Aplicaciones en electrónica molecular: ejemplos seleccionados

Como ya se ha mencionado, los hidrocarburos policíclicos π -conjugados (HPCs) despiertan el interés de la comunidad científica debido a su papel destacado como semiconductores orgánicos y materiales electroactivos para el desarrollo de la electrónica orgánica. La mayor parte de los HPCs con aplicación como semiconductores orgánicos poseen valores del *gap* HOMO-LUMO en torno a 2.0 eV. Otro parámetro fundamental para determinar la utilidad en dispositivos electrónicos es la movilidad de transportadores de cargas de los materiales.⁴⁰ Esta movilidad no depende solo de las propiedades electrónicas intrínsecas de las moléculas, sino también de su empaquetamiento en estado sólido y de las interacciones intermoleculares en los dispositivos.⁴¹ La Figura 9 muestra el empaquetamiento tipo *herringbone* del pentaceno.⁴²



³⁹ Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315.

⁴⁰ Heeger, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475.

⁴¹ Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.

⁴² Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2586.

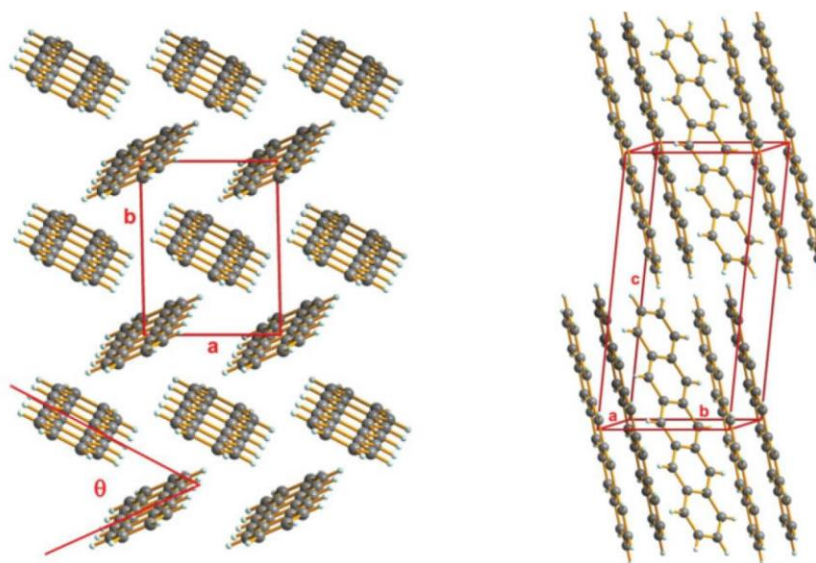


Figura 9. Estructura cristalina del pentaceno,⁴² (reproducidas de las ref. 42, permisos en los anexos)

El pentaceno pertenece a la familia de los acenos, HPCs rígidos formados por la fusión lineal de anillos bencénicos, que se consideran semiconductores orgánicos paradigmáticos.⁴³ El pentaceno y sus benzólogos de orden superior han sido utilizados en la construcción de dispositivos optoelectrónicos como OFETs,⁴⁴ OLEDs⁴⁵ o células fotovoltaicas,⁴⁶ lo que refuerza el gran interés de estos compuestos. Su uso general se ve dificultado por la disminución de la estabilidad química asociada a la extensión de la longitud del aceno, como ya se ha mencionado. Se han medido valores de movilidad de transportadores de carga para el pentaceno en película fina de hasta de $5.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparable a los valores del silicio amorfo.⁴⁷

Teniendo en cuenta la inestabilidad de los acenos no sustituidos, se han planteado estrategias para la síntesis y estudio de derivados sustituidos con grupos voluminosos, derivados de conjugación extendida o análogos heterocíclicos, que a través de distintos efectos estabilizan el sistema policíclico y aportan solubilidad.^{9d} La Figura 10 (a y b) muestra dos ejemplos representativos de estos análogos acénicos con estabilidad y propiedades mejoradas como semiconductores orgánicos.⁴⁸ La introducción de heterociclos de azufre en derivados de acenos permite obtener materiales con

⁴² (a) Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2586; (b) Troisi, A.; Orlandi, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1849.

⁴³ (a) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028; (b) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 452.

⁴⁴ Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4070.

⁴⁵ Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.

⁴⁶ Barlier, V. S.; Schlenker, C. W.; Chin, S. W.; Thompson, M. E., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3754.

⁴⁷ Lee, S.; Koo, B.; Shin, J.; Lee, E.; Park, H.; Kim, H. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 162109.

^{9d} Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, 2208.

⁴⁸ Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1319.

aplicaciones en otros campos, como ilustra el ejemplo del trisulfuro que se muestra en la Figura 10c, prometedor prototipo para el desarrollo de nuevos electrodos para baterías orgánicas⁴⁹

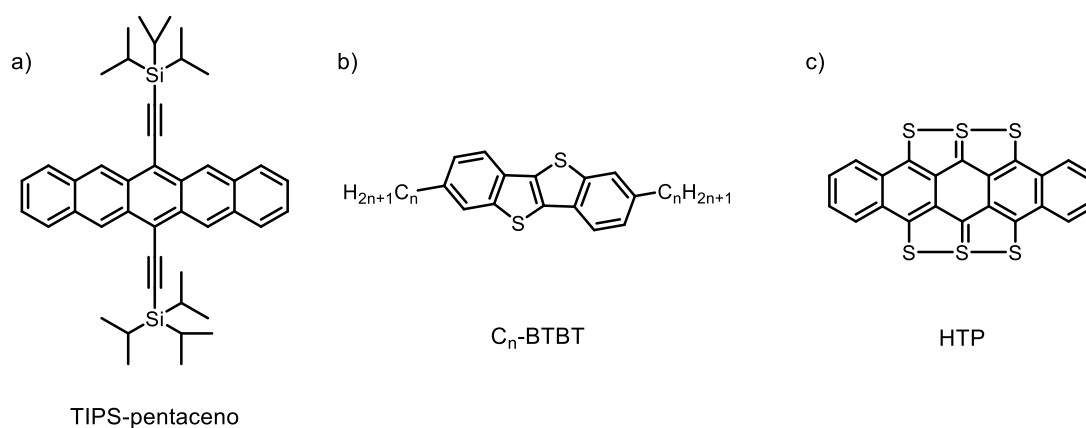


Figura 10. Ejemplos representativos de análogos acénicos con propiedades mejoradas.

Otros HPCs que presentan gran interés son los compuestos derivados del trifenileno,⁵⁰ y estructuras relacionadas como el hexabenzocoroneno (HBC),⁵¹ debido a sus propiedades electrónicas y de autoensamblaje. Este tipo de compuestos se comportan como cristales líquidos discóticos con movilidad de transporte de carga en el eje columnar. Los HPCs planares de conjugación extendida se consideran grafenos de tamaño nanométrico (nanografenos) con geometría definida.⁵²

Los estارفenos son benzólogos con estructura radial derivados del trifenileno lo que provoca que sean compuestos con geometría trigonal. Este tipo de compuestos han sido utilizados para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos orgánicos.⁵³ Por ejemplo, con el trinaftileno se ha construido circuitos lógicos en dispositivos electrónicos a escala molecular⁵⁴ (Figura 11).

⁴⁹ Hu, P.; He, X.; Ng, M.-F.; Ye, J.; Zhao, C.; Wang, S.; Tan, K.; Chaturvedi, A.; Jiang, H.; Kloc, C.; Hu, W.; Long, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13513.

⁵⁰ (a) Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469; (b) Paraschiv, I.; Giesbers, M.; Lagen, B. van; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudhoelter, E. J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968; (c) Togasho, K.; Nomura, S.; Yokohama, N.; Yasuda, T.; Adachi, C.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20689.

⁵¹ Feng, V.; Marcon, W.; Pisula, M. R.; Hansen, J.; Kirkpatrick, F.; Groezma, D.; Andrienko, K.; Kremer, K.; Müllen, K. *Nature Mat.* **2009**, *8*, 421.

⁵² Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

⁵³ Rüdiger, E. C.; Müller, M.; Freudenberg, J.; Bunz, U. H. F. *Org. Mater.* **2019**, *1*, 1.

⁵⁴ Soe, W.; Manzano, C.; Renaud, N.; de Mendoza, P.; De Sarkar, A.; Ample, F.; Hliwa, M.; Echavarren, A. M.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 1436.

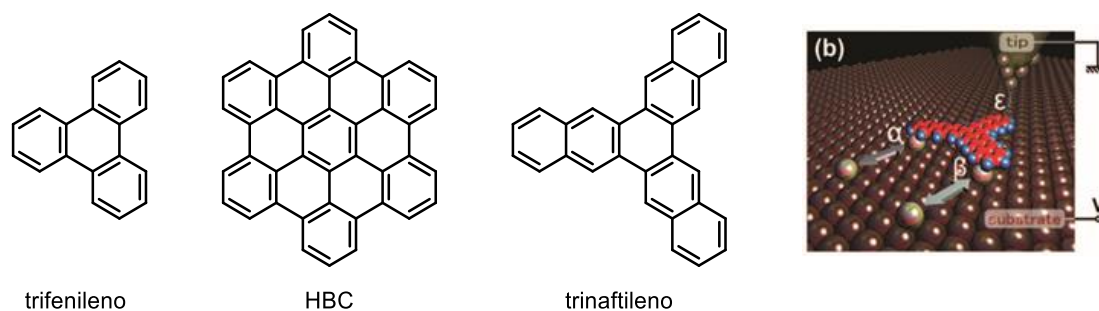


Figura 11. Estructuras del trifenileno, el HBC y el trinaftileno, y la aplicación de este último a la construcción de una *NOR gate* molecular. (Imagen (b) reproducida de la ref. 54, permisos en los anexos).

Otros oligoacenos con forma “doblada” (*bent*)⁵⁵ constituyen también materiales optoelectrónicos prometedores. Takeya y colaboradores recientemente han sintetizado diversas estructuras derivadas del tiofeno y del benzotiofeno y han estudiado su movilidad de carga como semiconductores orgánicos de tipo OFET consiguiendo valores de hasta $16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ con estructuras como la representada en la Figura 12 (C10-DNBDT-NW).^{55a} Compuestos derivados del triazatruxeno también han sido ampliamente estudiadas por Gómez-Lor y colaboradores,⁵⁶ mostrando comportamiento de cristales líquidos discóticos. En el caso de estos compuestos, al trabajar con sistemas π - extendidos se obtiene un aumento significativo tanto en orden como en tamaño de las mesofases que forman. En ellas observaron que la modulación de sus propiedades electrónicas dependía de la funcionalización de estos compuestos.

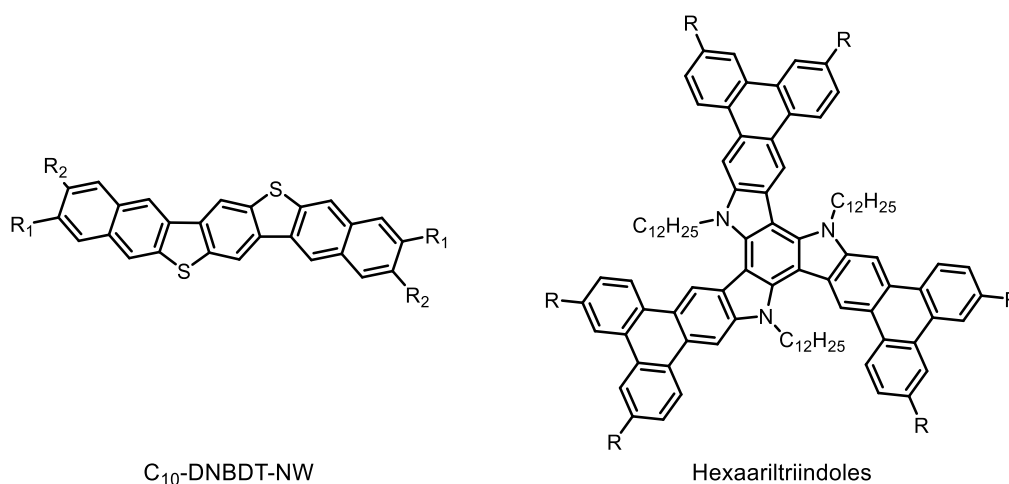


Figura 12. Estructuras utilizadas para el estudio de movilidad de carga.

Aunque la mayor parte de los sistemas policíclicos π -conjugados están constituidos por la fusión de anillos de seis miembros, también existe un gran interés actual en derivados

⁵⁵ (a) Okamoto, T.; Yu, C. P.; Mitsui, C.; Yamagishi, M.; Ishii, H.; Takeru, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9083; (b) Okamoto, T. *Polymer J.* **2019**, 825.

⁵⁶ (a) García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J.L.; Gómez-Lor, B. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 6831. (b) García-Frutos, E. M.; Gómez-Lor, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9173.

que contienen anillos de cuatro, cinco, siete u ocho miembros.⁵⁷ La condensación de anillos alrededor de núcleos de cinco (coranuleno) o siete ([7]circuleno) miembros modifica los ángulos de enlace y puede provocar desviaciones de la planaridad, dando lugar a moléculas de superficie curva⁵⁸ como observamos en la molécula $C_{80}H_{30}$ sintetizada por Campaña y colaboradores (Figura 13).

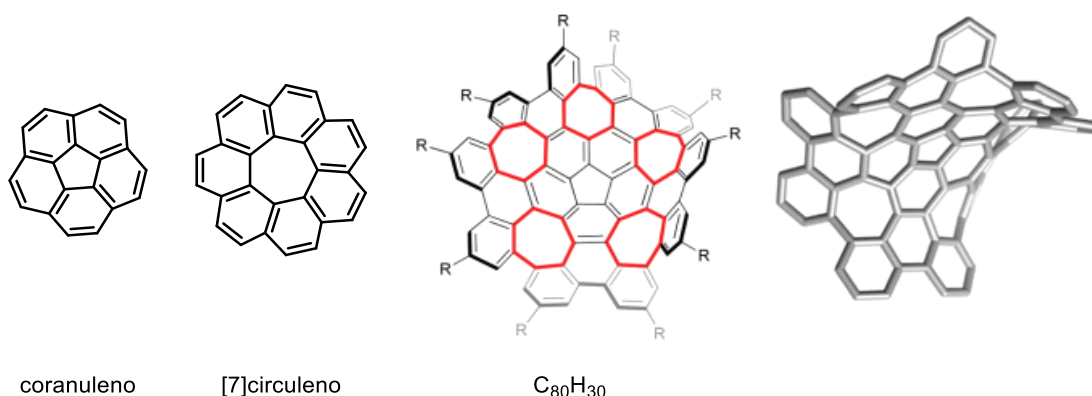


Figura 13. Estructura coranuleno, [7] circuleno y $C_{80}H_{30}$ sintetizado por A. Campaña y colaboradores y su estructura de rayos X.⁵⁷ (Estructura rayos X reproducida de la ref. 57, permisos en los anexos)

Los cambios estructurales frecuentemente van acompañados de notables alteraciones de las propiedades electrónicas (aromaticidad, estabilidad de orbitales frontera, *gap* HOMO-LUMO, absorción/emisión de luz, estabilización de especies de capa abierta, etc). Así, distintos HPCs ciclopentafusionados (CP-HPCs) se postulan como semiconductores de tipo *n* y/o ambipolares.⁵⁹ Entre los más prometedores encontramos derivados de los núcleos de indenofluoreno,⁶⁰ diindenoantraceno⁶¹ o los dibenzopentalenos⁶² (Figura 14), algunos de los cuales constituyen especies de capa abierta relativamente estables.

⁵⁷ Márquez, I. R.; Castro-Fernandez, S.; Millán, A.; Campaña A. G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705.

⁵⁸ (a) Scott, L. T.; Bronstein, H.E.; Preda, D. V.; Ansems, R. B. M.; Bratcher, M. S.; Hagan, S. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 209; (b) We, Y.T.; Siegel, J. S. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4843; (c) Sygula, A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 1611; (d) Majewski, M. A.; Stepien, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 86.

⁵⁹ (a) Winkler, M.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805; (b) Brunetti, F. G.; Gong, X.; Tong, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 532; (c) Wood, J. D.; Jellison, J. L.; Finke, A. D.; Wang, L.; Plunkett, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15873; (d) Chase, D. T.; Fix, A. G.; Kang, S. J.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Zhong, Y.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Nuckolls, C.; Haley, H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10349; (e) Xia, H.; Liu, D.; Xu, X.; Miao, Q. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4321; (f) Xia, H.; Liu, D.; Xu, X.; Miao, O. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4301.

⁶⁰ Frederickson, C. K.; Rose, B. D.; Haley, M. M. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 977.

⁶¹ Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce-Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M. *Nature Chem.* **2016**, *8*, 753.

⁶² (a) Levi, Z. U.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2796; (b) Kawase, T.; Fujiwara, T.; Kitamura, C.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Shinamura, S.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7728; (c) Maekawa, T.; Ueno, H.; Segawa, Y.; Haley, M. M.; Itami, K. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 650; (d) Konishi, A.; Okada, Y.; Nakano, M.; Sugisaki, K.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284.

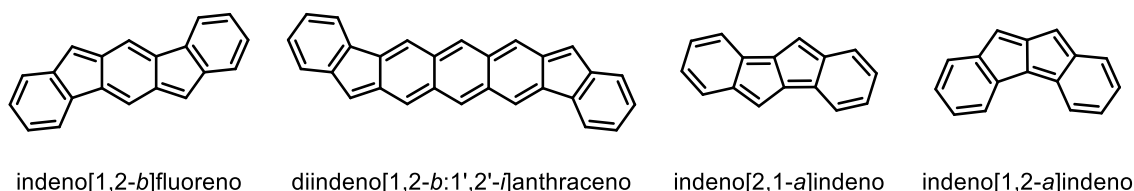


Figura 14. Estructura de diferentes CP-HPCs.

Estructuras extensas derivadas de estos compuestos, en las que se alternan unidades de pentaleno con unidades de benceno, han demostrado tener un excelente comportamiento como “cables moleculares” permitiendo la transferencia electrónica en sistemas híbridos dador-aceptor (Figura 15).⁶³ Este tipo de compuestos, que presentan rigidez y planaridad, muestran ventajas significativas con respecto a los “cables” formados por *p*-fenilenovinilenos de estructura abierta, en los que la rotación en torno a enlaces sencillos y la consiguiente desviación de la planaridad,⁶⁴ reduce la conjugación π a lo largo del oligómero.

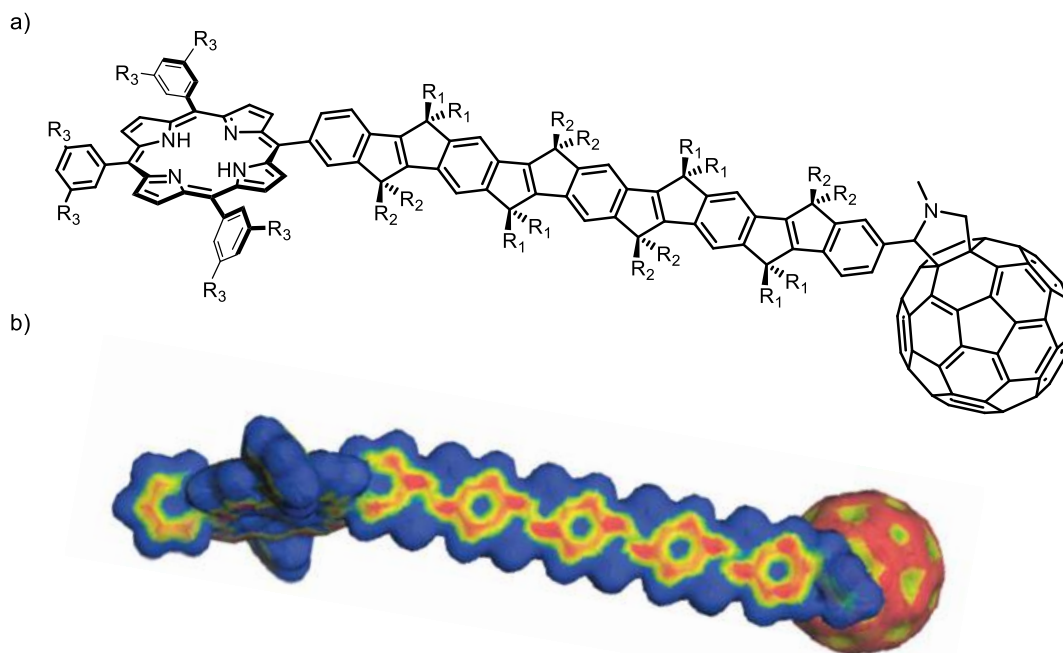


Figura 15. Ejemplo de cable molecular conjugado; a) estructura del ZnP–CopPV4–C60; b) Mapa de afinidad electrónica local (EAL) del ZnP–CopPV4–C60. (Mapa de afinidad reproducido de la ref. 63 a, permisos en los anexos)

Por otra parte, estructuras policíclicas con anillos de 5 (o 5 y 7) miembros tienen interés también como modelos de defectos de grafeno (Figura 16).⁶⁵

⁶³ (a) Schubert, C.; Margraf, J. T.; Clark, T.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 988. (b) Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 899.

⁶⁴ de la Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267.

⁶⁵ (a) Robertson, A. W.; J. H. Warner *Nanoscale*, **2013**, *5*, 4079; (b) Y. Wang *et al. Nature Comm.*, **2014**, *3*.

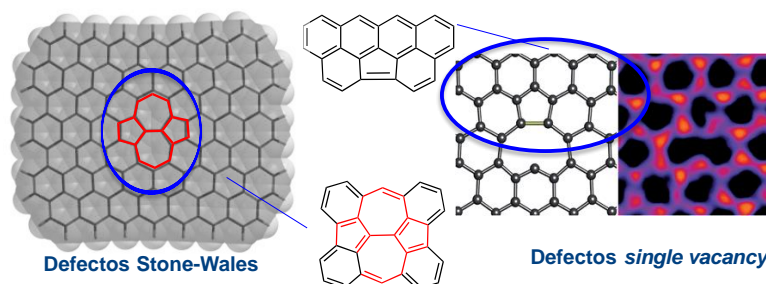


Figura 16. Ejemplos de defectos en el grafeno.

Entre las diversas familias de HPCs no benzenoides, son particularmente interesantes las que contienen anillos de ciclobutadieno fusionados a anillos bencénicos, debido a las propiedades asociadas a la alternancia de corrientes de anillo aromáticas y antiaromáticas en sus estructuras. En este contexto, destacan los $[N]$ fenilenos lineales, angulares y helicoidales,⁶⁶ profusamente estudiados por Vollhardt y colaboradores (Figura 17).⁶⁷

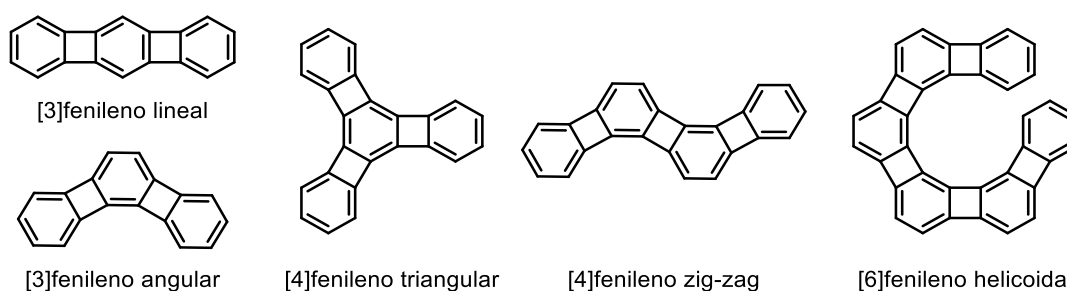


Figura 17. Estructuras ejemplo de diferentes $[N]$ fenilenos.

En los últimos años se ha identificado un interés en el estudio de otros sistemas policíclicos con anillos de cuatro miembros en su estructura, incluyendo análogos de oligoacenos lineales⁶⁸ y de heteroacenos⁶⁹ con anillos de cuatro miembros, además de

⁶⁶ Miljanić, O. S.; Vollhardt, K. P. C. *[N]Phenylenes: a Novel Class of Cyclohexatrienoid Hydrocarbons*, en *Carbon-Rich Compounds: From Molecules to Materials*. Eds. Haley, M. M.; Tywinski, R. R. Wiley-VCH Verlag, **2006**, pp. 140-197.

⁶⁷ (a) Berris, B. C.; Hovakeemian, G. H.; Lai, Y. H.; Mestdagh, H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.; (b) Eickmeier, C.; Holmes, D.; Junga, H.; Matzger, A. J.; Sherhag, F.; Shim, M.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 800; (c) Han, S.; Bond, A. D.; Disch, R. L.; Holmes, D.; Schulman, J. M.; Teat, S. J.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3223; (d) Fonari, A.; Röder, J. C.; Shen, H.; Timofeeva, T. V.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett*, **2004**, 2429; (e) Mohler, D. L.; Kumaraswamy, S.; Stanger, A.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett*, **2006**, *18*, 2981; (f) Fonari, A.; Röder, J. C.; Shen, H.; Timofeeva, T. V.; Vollhardt, K. P. C. *Synlett*, **2014**, *25*, 2429; (g) Dahlmann, U.; Vollhardt, K. P. C. *Synthesis*, **2020**, 1287.

⁶⁸ (a) Parkhurst, R. R.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15351; (b) Luppino, S. P.; Swager, T. M. *Synlett*, **2017**, 323; (c) Jin, Z.; Teo, Y. C.; Zulaybar, N. G.; Smith, M. D.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1806.

⁶⁹ (a) Biegger, P.; Schaffroth, M.; Patze, C.; Tverskoy, O.; Rominger, F.; Bunz, U. H. F. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7048; (b) Yang, S.; Shan, B.; Xu, X.; Miao, Q. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6637; (c) Yang, S.; Chu, M.; Miao, Q. *J. Mater. Chem. C.* **2018**, *6*, 3651; (d) Teo, Y. C.; Jin, Z.; Xia, Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3300.

derivados con unidades policíclicas aromáticas no lineales⁷⁰ (Figura 18). Cabe destacar también el descubrimiento de nanoestructuras de grafeno isoméricas formadas por unidades de bifenileno fusionadas,⁷¹ así como el estudio sobre la respuesta óptica y los efectos excitónicos de nanocintas de grafeno derivadas de bifenileno.⁷²

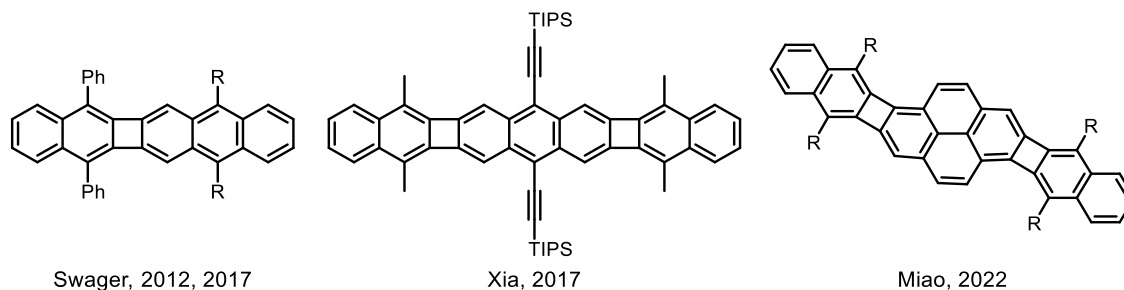


Figura 18. Ejemplos de análogos de oligoacenos y otras estructuras con ciclobutadienos.

En cuanto a las posibles aplicaciones en electrónica molecular de los HPCs con anillos de cuatro miembros, hay que destacar los estudios sobre las propiedades de oligoacenos como los que se muestran en la Figura 19a⁷³ y 19b⁷⁴, que presentan valores de movilidad de carga superiores a 0.5 y 2,9 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

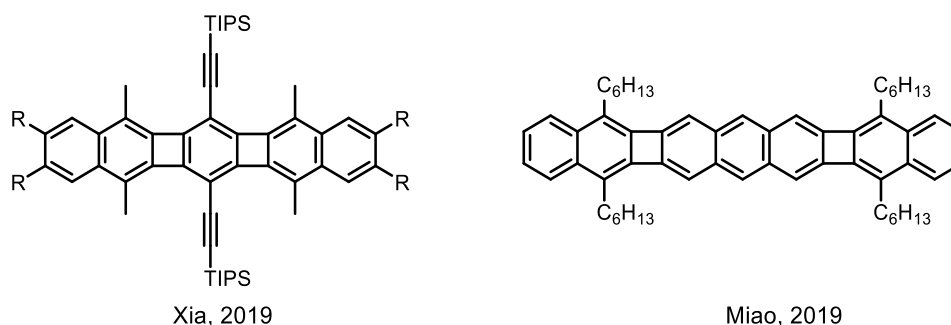


Figura 19. Oligoacenos con ciclobutadienos con valores de movilidad de carga de 0.5 y 2.9 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Recientemente se han explorado HPCs que contienen bifenileno como elementos de conexión para dispositivos de escala molecular,⁷⁵ o como cromóforos para estudiar fenómenos de fisión singlete.⁷⁶ También se ha estudiado el efecto de la presencia de los anillos de ciclobutadieno en la aromaticidad de tipo Baird en estado excitado, así

⁷⁰ (a) Gu, Z.; Boursalian, G. B.; Gandon, V.; Padilla, R.; Shen, H.; Timofeeva, T. V.; Tongwa, P.; Vollhardt, K. P. C.; Yakovenko, A. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9413; (b) Jin, Z.; Teo, Y. C.; Teat, S. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933; (c) Gao, M.; Chen, H.; Miao, Q. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, doi.org/10.1002/ejoc.202101315

⁷¹ Schlütter, F.; Nishiuchi, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1538.

⁷² Wang, S. *Mat. Lett.* **2016**, *167*, 258.

⁷³ Jin, Z.; Yao, Z.-F.; Barker, K. P.; Pei, J.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2034.

⁷⁴ Wang, J.; Chu, M.; Fan, J. X.; Lau, T. K.; Ren, A. M.; Lu, X.; Miao, Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3589.

⁷⁵ Ganterbein, M.; Li, X.; Sangtarash, S.; Bai, J.; Olsen, G.; Alqorashi, A.; Hong, W.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R. *Nanoscale* **2019**, *11*, 20659.

⁷⁶ Bakouri, O. E.; Smith, J. R.; Ottosson, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5602.

como su influencia en las energías del estado triplete de los derivados π extendidos resultantes.⁷⁷

1.1.3. Síntesis y estudio sobre superficie de HPCs con anillos de cuatro miembros.

En los últimos años, los sistemas policíclicos conjugados con presencia de anillos de ciclobutadieno han sido objeto de estudio a nivel de moléculas individuales, a través de investigaciones multidisciplinares basadas en el uso de técnicas de microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM) de ultra-alta resolución.

La técnica de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) fue inventada a principio de los años 80 por Binnig y Rohrer,⁷⁸ quienes recibieron el Premio Nobel de Física. Esta técnica realiza un estudio tanto de la estructura atómica como de la electrónica de las moléculas depositadas en superficie. El principio de funcionamiento de un experimento STM se representa en la Figura 20a. De manera simplificada, consiste en una punta metálica extremadamente fina montada en un tubo piezoeléctrico que va escaneando una superficie conductora a una distancia entre 5 y 10 Å. Al aplicar un voltaje se provoca la circulación de los electrones entre la superficie y la punta mediante el efecto túnel, observando variaciones en la intensidad de las corrientes de tunelización, que son registradas e interpretadas por un software concreto.

Por otra parte, la microscopía de fuerza atómica (AFM),⁷⁹ que fue introducida en la segunda mitad de los años 80, mide las fuerzas de repulsión entre la punta y los átomos presentes en la superficie, proporcionando un mapa de contornos, incluso en superficies no conductoras y con muestras aislantes. Para llevar a cabo este tipo de experimentos la punta se coloca en el extremo de un oscilador o *cantilever*, que se acerca a la superficie, y con una altura constante del soporte, recorre la superficie de la muestra registrando los cambios de altura del oscilador, que actúa como un muelle, desviándose de forma proporcional a las fuerzas de repulsión que se generan entre la punta y la muestra. La variación que el oscilador sufre se mide mediante un haz de láser de acuerdo con la representación en la Figura 20b.



⁷⁷ (a) Ayub, R.; Bakouri, O. E.; Jorner, K.; Solà, M.; Ottosson, H. *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 6327; (b) Plasser, F. *Chem*, **2021**, *3*, 532.

⁷⁸ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.

⁷⁹ (a) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930; (b) Binnig, G. K. **US Patent 4724318 A**, 9 Feb 1988; (c) Giessibl, F. J. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949.

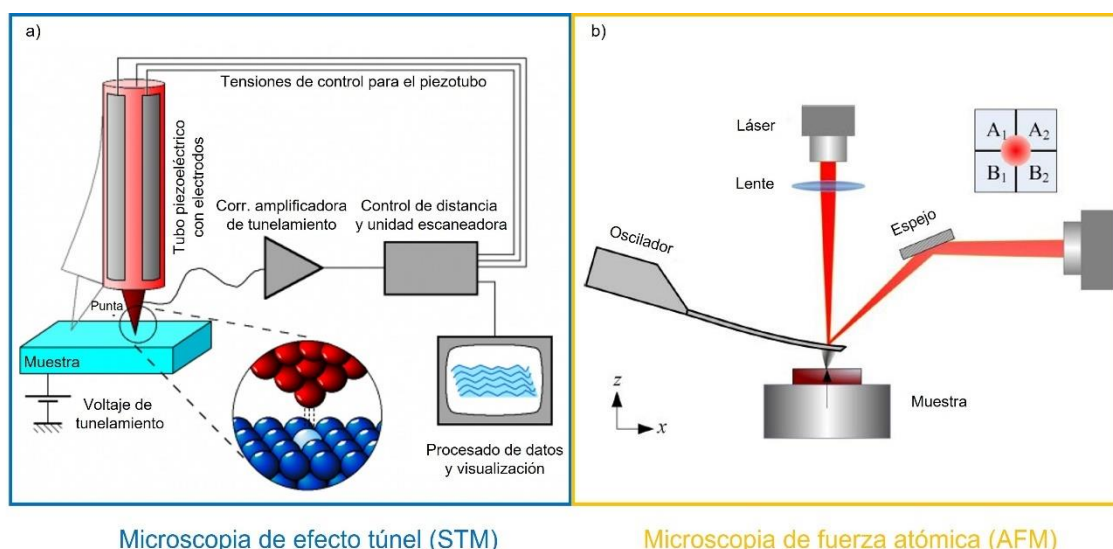


Figura 20. a) Esquema del funcionamiento de un microscopio de STM.⁸⁰ b) Esquema del funcionamiento de un microscopio de AFM.⁸¹

La funcionalización de la punta utilizada durante el barrido de AFM permite aumentar la resolución de las imágenes obtenidas, llegando a nivel atómico.⁸² Esta funcionalización se produce con CO, que es adsorbido colocando el C en la punta metálica y el O expuesto a la superficie a escanear.

Estas técnicas han sido aplicadas para la visualización, manipulación y/o síntesis sobre superficie de una amplia variedad de moléculas policíclicas conjugadas y nanoestructuras grafénicas,⁸³ incluyendo sistemas con anillos de ciclobutadieno en su estructura.

En 2017 Foster y colaboradores estudiaron sobre superficie de Ag(111) moléculas individuales de dibenzo[*b,h*]bifenileno,⁸⁴ que fue sintetizado en superficie mediante una reacción intramolecular de tipo Ullmann (Figura 21a). Este estudio evidenció la competencia entre la estructura de tipo radialeno y anuleno en el derivado de ciclobutadieno. Observando que al estudiar los naftalenos anexados al ciclobutadieno se visualizaba la estructura radialénica, lo que se confirmó con la ayuda de *nc*-AFM (*non-contact* atomic force microscopy) con punta funcionalizada de CO al medir la

⁸⁰ Institut für Angewandte Physik. The Scanning Tunneling Microscope. Imagen en: http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic.

⁸¹ New interface for non-contact micromanipulation. Imagen en http://www.feel-microworld.meuwi.org/r_microbotics.html

⁸² Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science*, **2009**, 325, 1110.

⁸³ a) Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 6222; b) Peña, D.; Pavliček, N.; Schuler, B.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Gross, L. *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips*, En *On-Surface Synthesis II*. Eds. De Oteyza, D. G.; Rogero, C. Springer, **2016**; c) Gross, L.; Schuler, B.; Pavliček, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3888.

⁸⁴ Kawai, S.; Takahashi, K.; Ito, S.; Pawlak, R.; Meier, T.; Spijker, P.; Canova, F. F.; Tracey, J.; Nozaki, K.; Foster, A. S.; Meyer, E. *ACS Nano*, **2017**, 11, 8122.

distancia de enlace confirmando una concordancia razonable con lo esperado para ese tipo de enlaces (Figura 21b y c).

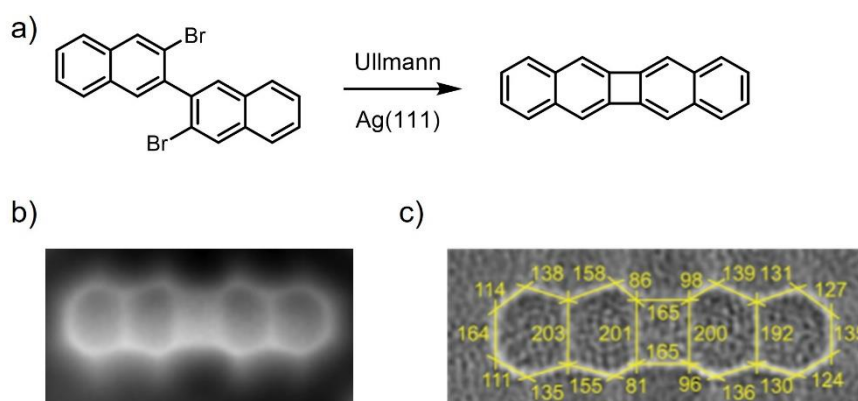


Figura 21. a) Reacción de tipo Ullmann sobre superficie de Ag(111) a 440 K; b) Imagen obtenida con *nc*-AFM con punta funcionalizada con CO; c) Imagen tras filtrado de Laplace, para una mejor visualización de los enlaces. Los números indican las longitudes de enlace medidas. (Imágenes b y c reproducidas de la ref. 84, permisos en los anexos).

En cuanto a la síntesis sobre superficie de polímeros con anillos de ciclobutadieno en su estructura, en 2021 Liu y colaboradores describieron la síntesis de oligómeros de [M]fenileno de tipo escalera (*ladder phenylenes*, LP) de cadena larga (con más de 50 unidades), mediante cicloadiciones [2+2] con pérdida de bromo del 1,2,4,5-tetrabromo-3,6-dimetilbenceno sobre superficie de Au(111).⁸⁵ El impedimento estérico que confiere la presencia de los grupos metilos, favorece la orientación molecular y la quimioselectividad de la reacción (Figura 22 a). Se estudiaron mediante STM y *nc*-AFM (Figura 22b y c) tanto la estructura como las propiedades electrónicas de estos oligómeros, observando que sobre superficie de NaCl se encuentran cargados positivamente y midiendo un *gap* SOMO-SUMO de 1.15 eV.

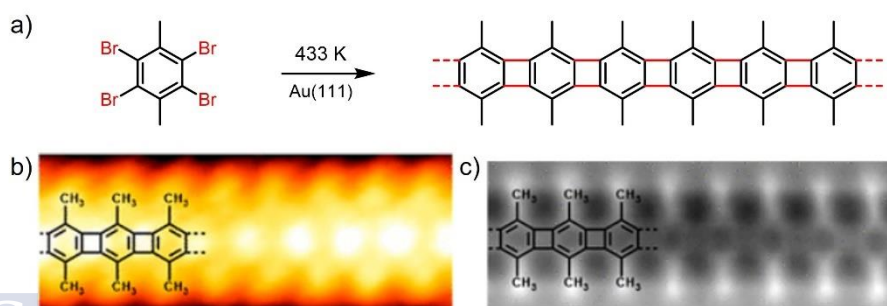


Figura 22. a) Cicloadición [2+2] deshalogenativa en superficie de Au(111) a 433 K; b) Imagen STM de un segmento de una cadena de LP simple; c) Imagen *nc*-AFM de un segmento de una cadena LP. (Imágenes b y c reproducidas de la ref. 85, permisos en los anexos).

⁸⁵ Li, D.-Y.; Qiu, X.; Li, S.-W.; Ren, Y.-T.; Zhu, Y.-C.; Shu, C.-H.; Hou, X.-Y.; Liu, M.; Shi, X.-Q.; Qiu, X.; Liu P.-N., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12955.

Recientemente Gottfried y colaboradores han publicado la síntesis de una red de bifenileno planar no bencenoide.⁸⁶ Para la obtención de este polímero fue fundamental la química en superficie. Así, en primer lugar, se produjo una reacción de acoplamiento tipo Ullmann dando lugar a una polimerización lineal a través de los carbonos unidos a los átomos de Br. A continuación, la deshidrofluoración intermolecular de las cadenas poliméricas vecinas, como se puede observar en la Figura 23, condujo a la formación de los anillos de cuatro y ocho miembros. Es destacable que el acoplamiento de tipo *zipping* se produjo de manera exclusiva entre unidades de C-F y C-H, nunca entre dos unidades iguales, lo que proporcionó una gran selectividad en la formación de los nuevos anillos. Cabe destacar la importancia fundamental de la funcionalización con flúor en las posiciones adecuadas para la obtención de este análogo de grafeno no bencenoide, ya que cuando se parte de *p*-fenilenos no sustituidos, el acoplamiento deshidrogenativo conduce a la formación de anillos de seis miembros, es decir, a grafeno regular.

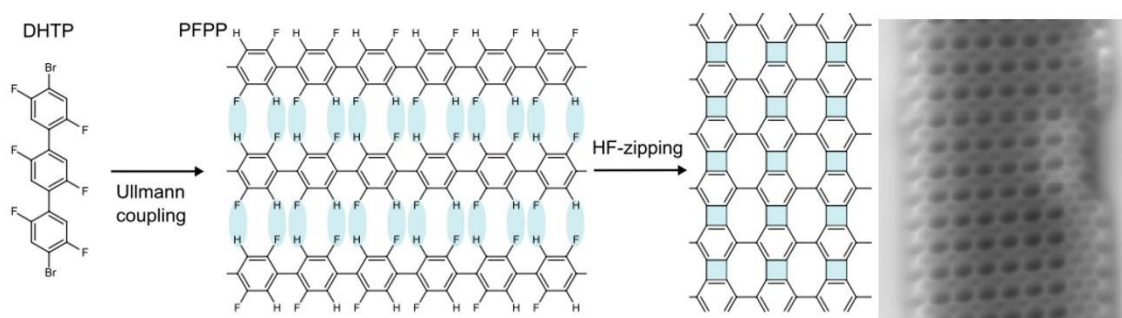


Figura 23. Obtención de una red de bifenileno, reacciones y visualización mediante nc-AFM en superficie de Au (111). (Imagen reproducida de ref. 86, permisos en los anexos).

⁸⁶ Fan, Q.; Yan, L.; Trip, M. R.; Krejci, O.; Dimosthenous, S.; Kachel, S. R.; Chen, M.; Foster, A.; Liljeroth, P.; Gottfried, J. M. *Science* **2021**, *372*, 852.

1.2. Arinos: estructura, reactividad y aplicación a la síntesis de HPCs

En la sección 1.1 hemos puesto de manifiesto el interés de los hidrocarburos policíclicos aromáticos, los nanografenos y los HPCs en general, tanto para el estudio de conceptos fundamentales en química, como el de la aromaticidad en sistemas conjugados no convencionales, como por la potencial aplicación de estos compuestos en electrónica molecular. En este contexto, el desarrollo de estrategias sintéticas para la construcción de HPAs, HPCs y nanografenos con topología precisa es un tema de máxima actualidad,⁸⁷ al que nuestro grupo ha contribuido con aportaciones significativas, muchas de las cuales se basan en la construcción de HPAs extensos (o sus precursores estables) mediante reacciones de cicloadición de arinos.

1.2.1. Estructura y reactividad de los arinos

Los arinos⁸⁸ son intermedios de reacción neutros, derivados formalmente de los correspondientes arenos por abstracción de dos átomos de hidrógeno, por lo que también se denominan dideshidroarenos. Se pueden considerar derivados aromáticos por pérdida formal de dos sustituyentes, quedando dos electrones distribuidos entre dos orbitales.

Históricamente, la primera referencia a la participación de un arino como intermedio de reacción, fue propuesta por Stoermer y Kahlert en 1902,⁸⁹ aunque hubo que esperar hasta 1927 para que Clarke y Bachmann postulasen la existencia del *o*-bencino, como un compuesto dirradicalario (Figura 24, verde).⁹⁰ La prueba más evidente de la existencia de los arinos se le atribuye a Roberts en 1953, quien estudió la generación y captura del *o*-bencino por reacción de amiduro sódico con clorobenceno marcado con ¹⁴C.⁹¹ A partir de la segunda mitad del siglo XX el estudio estructural de los arinos ya contaba con un volumen importante de aportaciones, evidenciando la importancia que estos compuestos tendrían en la síntesis eficiente de diversos compuestos. Con motivo

⁸⁷ Referencias recientes representativas: (a) Ito, H.; Segawa, Y.; Murakami, K.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3; (b) Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917. (c) Lungerich, D.; Papaianina, O.; Feofanov, M.; Liu, J.; Devarajulu, M.; Troyanov, S. I.; Maier, S.; Amsharov, K. *Nature Commun.* **2018**, *9*, 4756.

⁸⁸ (a) Hoffman, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**; (b) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701; (c) Sanz, R. *Org. Prep. Pro. Int.* **2008**, *40*, 215; (d) Wentrup, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 979; (e) Tadross, P. M.; Stoltz, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550; (f) Bhunia A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140; (g) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766; (h) García, F.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Aryne Cycloadditions for the Synthesis of Functional Polyarenes*, in *Modern Aryne Chemistry*. Ed. Biju, A. Wiley-VCH, **2021**.

⁸⁹ Stoermer, R.; Kahlert, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1633.

⁹⁰ Bachmann, W. E.; Clarke, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2089.

⁹¹ Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughan, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.

del centenario del descubrimiento de los arinos Sander y colaboradores realizaron un compendio de la historia del desarrollo de los arinos en 2003.⁹²

Las evidencias sólidas de la existencia de otros tipos de bencino diferentes al *orto*-bencino, los denominados *para*- y *meta*- arinos, tuvieron que esperar hasta 1972⁹³ y 1992⁹⁴ respectivamente (Figura 24, azul).

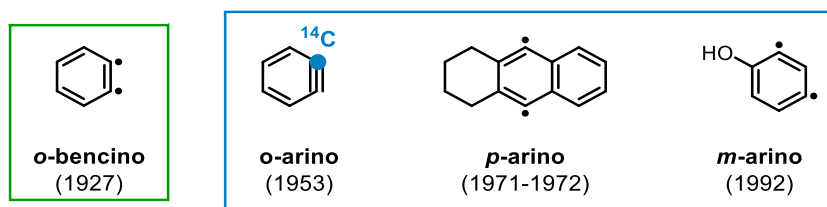


Figura 24. Postulado de *o*-bencino propuesta por Clarke (verde). Primeros trabajos en apoyo a la existencia de los *o*-, *p*- y *m*- arinos (azul).

El estudio experimental de los arinos resulta difícil debido a su extrema reactividad, ya que poseen tiempos de vida media muy cortos en disolución. Hasta hace pocos años las únicas evidencias sobre la estructura de estas especies consistían en estudios espectroscópicos (IR⁹⁵, microondas⁹⁶) de bencino generado en matrices criogénicas, o al trabajo de Warmuth, que describió el espectro de ¹³C RMN del bencino generado en la cavidad de un hemicarcerando.⁹⁷ Tanto estos estudios experimentales como diversos cálculos teóricos realizados, sugieren una mayor contribución de la forma resonante con el triple enlace formal, aunque con cierta contribución de la forma cumulénica.⁹⁸ El más conocido y estudiado de los miembros de la familia de los arinos es el 1,2-dideshidrobenceno, también conocido como *o*-bencino o simplemente bencino, cuya estructura puede ser representada por las formas resonantes que se muestran en la Figura 25.

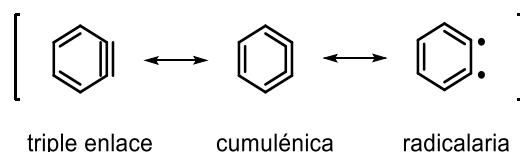


Figura 25. Estructuras resonantes del *o*-bencino.

⁹² Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502.

⁹³ (a) Darby, N.; Kim, C. U.; Salaun, J. A.; Shelton, K. W.; Takada, S.; Masamune, S. *Chem. Commun.* **1971**, 1516. (b) Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660.

⁹⁴ Bucher, G.; Sander, W.; Kraka, E.; Cremer, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1230.

⁹⁵ Radziszewski, J. G.; Hess, B. A.; Zahradnik, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.

⁹⁶ Godfrey, P. D. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1076.

⁹⁷ Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.

⁹⁸ Jiao, H.; Schleyer, P.R.; Warmuth, R.; Houk, K. N.; Benno, B. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2761.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha contribuido a la visualización de moléculas individuales de *o*-,⁹⁹ *m*-¹⁰⁰ y *p*-arinos¹⁰¹ mediante AFM de ultra alta resolución (Figura 26). En relación con el *o*-arino, el análisis de los órdenes de enlace sugiere una estructura cumulénica como la más representativa de este arino policíclico particular, generado y visualizado en estas condiciones de ultra-alto vacío y a temperaturas criogénicas.

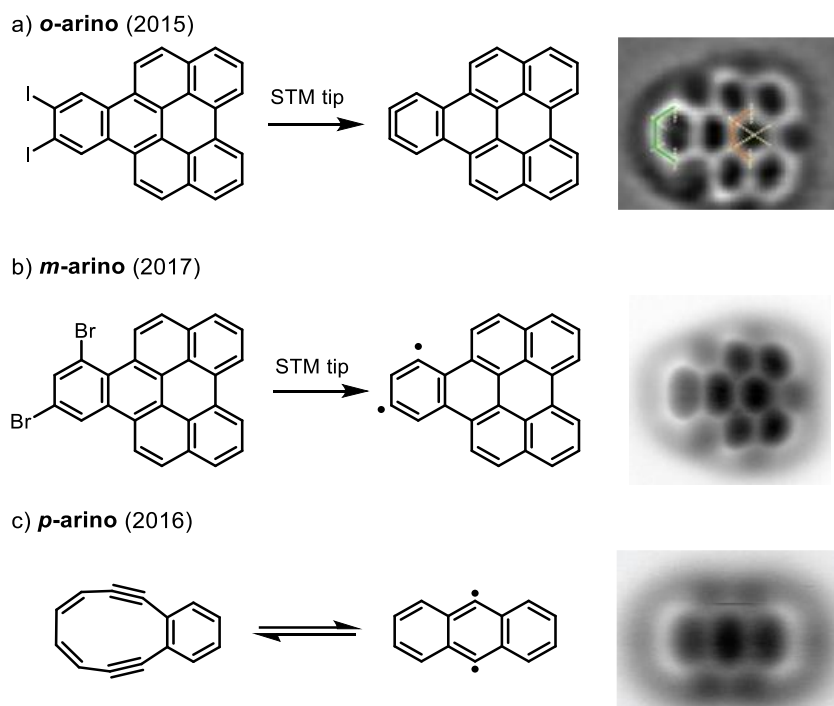


Figura 26. Generación y visualización sobre superficie de *o*-, *m*- y *p*-arinos mediante nc-AFM.

Los arinos presentan un tiempo de vida media corto, con una rica reactividad y gran versatilidad desde el punto de vista de sus aplicaciones sintéticas. Su gran reactividad se puede explicar considerando sus orbitales moleculares; en el caso del bencino se observa como el triple enlace formal se sitúa en el plano nodal del sistema aromático, esto indica que los 6 electrones π no intervienen en la reactividad que presenta. Por otra parte, los cálculos computacionales muestran un valor de la energía del LUMO particularmente bajo. Con estos datos se explica la excelente reactividad tanto como dienófilo como electrófilo que presenta el bencino.¹⁰² En la Figura 27 se muestran algunos ejemplos de arinos mono-, policíclicos y con heteroátomos que se han

USC

⁹⁹ Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nature Chem.* **2015**, *7*, 623.

¹⁰⁰ Pavliček, N.; Majzik, Z.; Collazos, S.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10768.

¹⁰¹ Schuler, B.; Fatayer, S.; Mohn, F.; Moll, N.; Pavliček, N.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, *Nature Chem.* **2016**, *8*, 220.

¹⁰² A. Rauk, *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Second Edition, Wiley, **2001**.

sintetizado y empleado como bloques de construcción (*building blocks*) en síntesis orgánica.

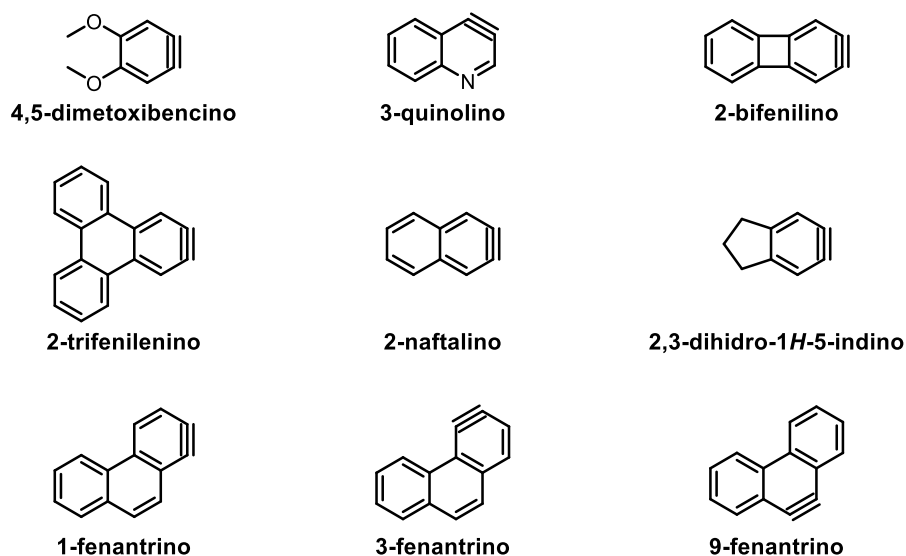


Figura 27. Ejemplos seleccionados de diferentes arinos.

La introducción de insaturaciones arínicas adicionales en el mismo núcleo aromático da lugar a especies que se denominan poliarinos (principalmente bisarinos), especies resultantes de la generación formal de dos o más triples enlaces en un anillo aromático. Estos intermedios suelen nombrarse indicando el número del primer carbono de cada triple enlace y el sufijo correspondiente (-diino, -triino). Históricamente, la primera referencia a la formación de un bisarino en un derivado de benceno data de 1959,¹⁰³ cuando Wittig y Härle generaron de manera secuencial el 1,4-benzodiino y aislaron los correspondiente bisaductos de la reacción con furano. En 1966 se publicó la generación del 1,3-benzodiino y los intentos de conseguir el triino correspondiente.¹⁰⁴ El primer ejemplo exitoso de generación de un trisarino fue en 2015 cuando Gribble y colaboradores aislaron el trisaducto derivado del sintón 1,3,6-naftotriino.¹⁰⁵ En 2020 nuestro grupo de investigación publicó la síntesis de un precursor eficiente del 2,6,10-trifenilentiino, así como la generación del sintón correspondiente mediante distintas pruebas de atrapado con diferentes dienos, llegando a realizar esta generación de forma selectiva¹⁰⁶ (Figura 28).

A pesar de que existen algunas referencias a la detección experimental de especies bisarinas en condiciones concretas (muy bajas temperaturas y matrices inertes),¹⁰⁷ en

¹⁰³ Wittig, G.; Härle, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 623, 17.

¹⁰⁴ Fields, E. K.; Meyerson, S. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3307.

¹⁰⁵ Mannes, P. Z.; Onyango, E. O.; Gribble, G. W. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 11189.

¹⁰⁶ Pozo, I.; Peña, D.; Guitián, E.; Pérez, D. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 12853.

¹⁰⁷ a) Moriyama, M.; Ohana, T.; Yabe, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10229; b) Sato, T.; Arulmozhiraja, S.; Niino, H.; Sasaki, S.; Matsuura, T.; Yabe, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4512.

lo que se refiere a química en disolución se debe asumir que la generación de poliarinos y su posterior atrapado ocurre de manera secuencial, por lo que estos arinos deben considerarse como sintones y no como intermedios de reacción.

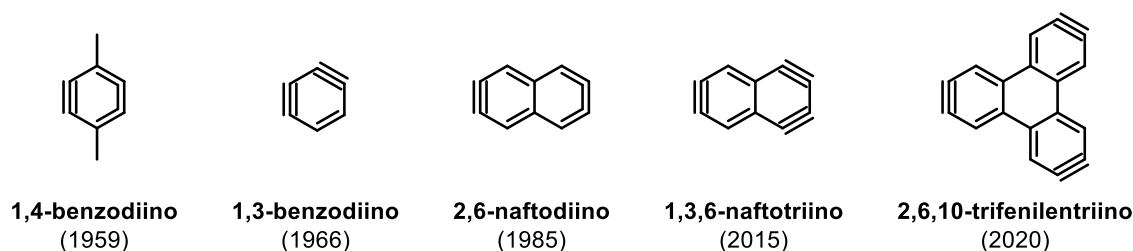


Figura 28. Sintones bis- y trisarínicos.

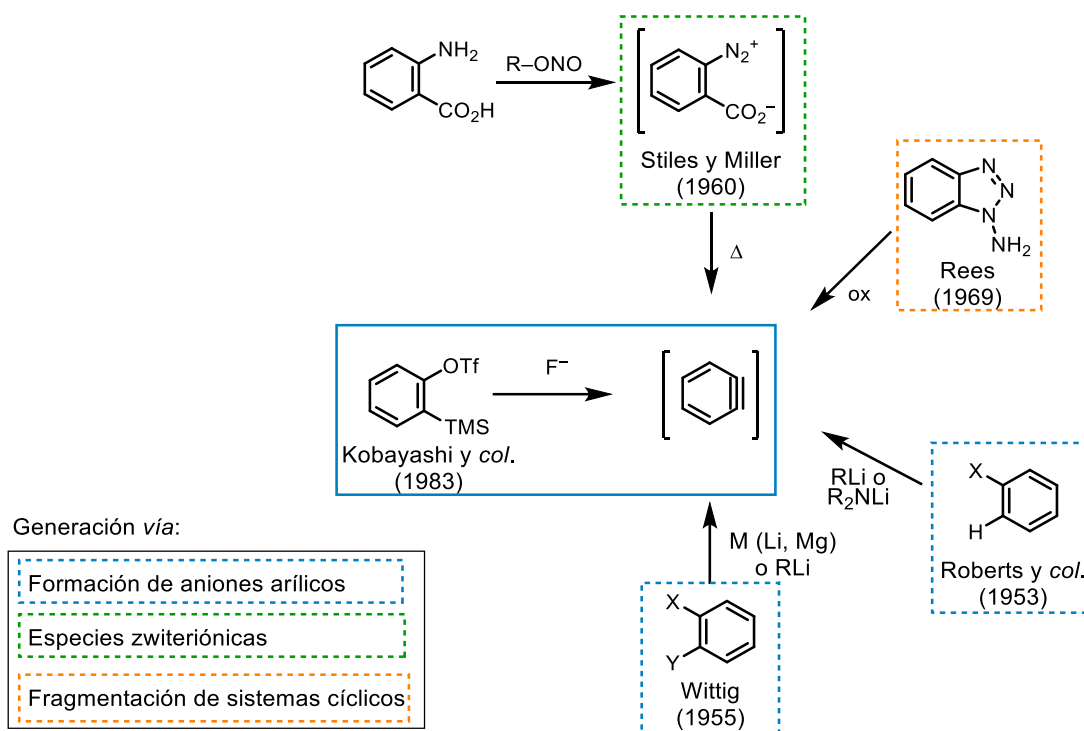
1.2.1.1. Métodos de generación de arinos

Como ya se ha mencionado anteriormente, los arinos son intermedios de reacción de tiempo de vida extremadamente corto por lo que su uso en síntesis requiere su generación *in situ*. Los primeros métodos desarrollados para su generación requerían condiciones de reacción drásticas, el uso de precursores explosivos, reactivos oxidantes o bases fuertes, siendo incompatibles con la presencia de muchos grupos funcionales (Esquema 1). Recientemente Suzuki y colaboradores realizaron una revisión muy completa de los principales métodos de generación de arinos, así como sus aplicaciones sintéticas en la química de productos naturales.¹⁰⁸

Los métodos de generación de arinos los podemos clasificar en tres grupos,¹⁰⁹ vía formación de aniones arílicos (Esquema 1, azul), vía especies zwitteriónicas (Esquema 1, verde) y vía fragmentación de sistemas cíclicos (Esquema 1, naranja).

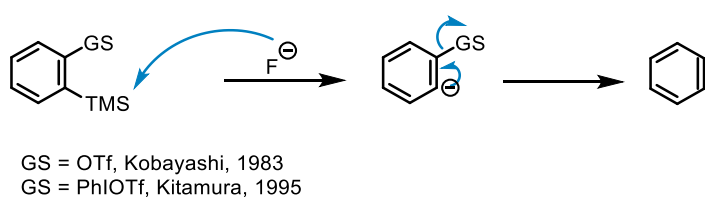
¹⁰⁸ Takikawa, H.; Nishii, A.; Sakai, T.; Suzuki, K. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8030.

¹⁰⁹ Kitamura, T. *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, 987.



Esquema 1. Métodos de generación de arinos más importantes y tipos de generación.

El más eficiente y controlable de los métodos de generación representados en el esquema anterior es el descrito por Kobayashi en 1983.¹¹⁰ Este método se basa en el tratamiento de triflatos de *orto*-(trimetilsilil)arilo con un ión fluoruro (CsF, TBAF, etc.) lo que generaría un anión en la posición del trimetilsililo, y este anión provocaría la salida del grupo triflato, dando lugar a la generación de los correspondientes arinos en condiciones de reacción suaves y en ausencia de bases fuertes. Años después Kitamura desarrolló un método análogo variando el grupo saliente (Esquema 2).¹¹¹



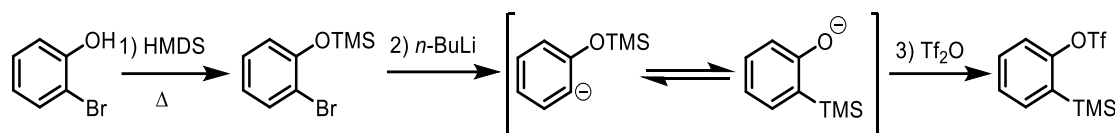
Esquema 2. Mecanismo de generación de bencino a partir de *o*-(trimetilsilil)arenos.

Este tipo de generación no se explotó hasta casi 15 años después, cuando en 1998 nuestro grupo lo utilizó en las reacciones de ciclotrimerización catalizadas por paladio mencionadas anteriormente. Debido a la excelente efectividad a la hora de generar arinos mediante esta metodología, en 2002, nuestro grupo publicó un protocolo optimizado para la síntesis eficaz, en *one pot*, de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo a partir

¹¹⁰ Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

¹¹¹ Kitamura, T.; Yamane, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 983.

de los correspondientes *o*-bromofenoles.¹¹² Esta estrategia sintética comienza con la silitación de un *o*-bromofenol utilizando hexametildisilazano (HMDS), seguida de un intercambio de halógeno-litio a baja temperatura, que induce un reordenamiento reversible tipo retro-Brook. El equilibrio se desplaza irreversiblemente hacia la formación del producto deseado por esterificación con anhídrido trifílico (Esquema 3).



Esquema 3. Protocolo para la síntesis de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.

El fácil acceso a una gran variedad de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo mediante el protocolo indicado, la eficacia de estos compuestos para generar las especies arínicas en condiciones de reacción suaves y la compatibilidad del método con la presencia de casi cualquier grupo funcional o con condiciones de reacción típicas de catálisis metálica, ha convertido al procedimiento de Kobayashi en el método de elección para la generación de arinos, tanto en estudios dirigidos al desarrollo de nueva metodología sintética, como en la síntesis de productos naturales o de compuestos de interés en el ámbito de la ciencia de materiales, tal y como se recoge en una excelente revisión reciente de Li.¹¹³

1.2.1.2. Reactividad de arinos.

En lo que concierne a la reactividad que presentan las especies arínicas, son compuestos fuertemente electrófilos por lo que muestran gran disposición para sufrir el ataque de diferentes nucleófilos, dejando una carga negativa en el carbono adyacente. Esta carga negativa, anión, puede capturar un electrófilo, que puede pertenecer tanto a la misma molécula (intramolecular)¹¹⁴ como a otra diferente (intermolecular)¹¹⁵ (Esquema 4). En algunos de estos procesos se considera que ocurre una inserción formal en enlaces σ .¹¹⁶



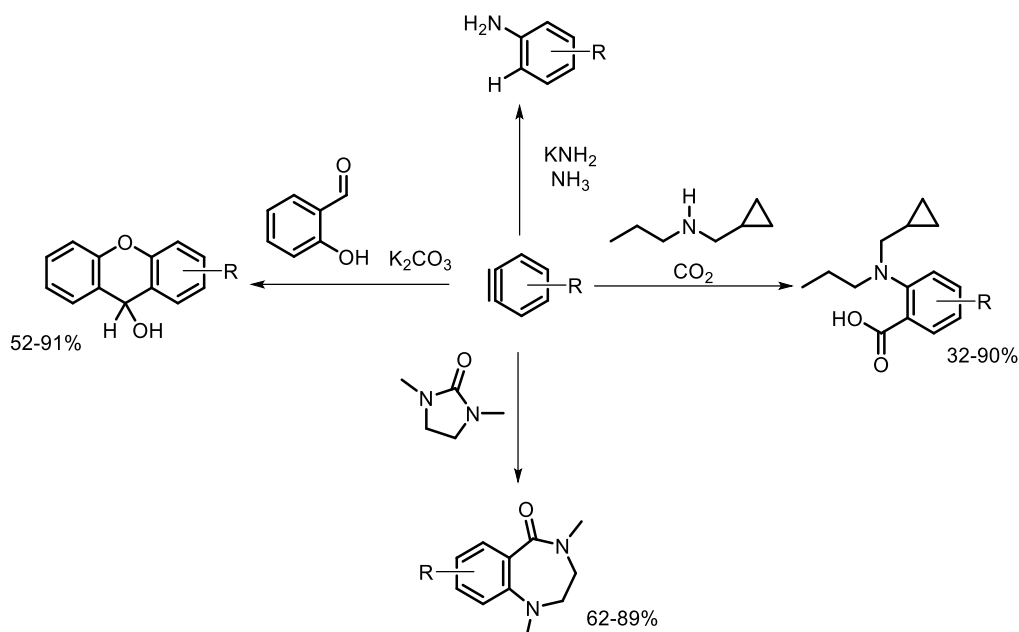
¹¹² Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

¹¹³ Shi, J.; Li, L.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3892.

¹¹⁴ Okuma, K.; Nojima, A.; Matsunaga, N.; Shioji, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 169.

¹¹⁵ Yoshida, H.; Morishita, T.; Ohshita, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3845.

¹¹⁶ Yoshida, H.; Shirakawa, E.; Honda, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3247.



Esquema 4. Algunos ejemplos de reacciones iniciadas por arinos.

La introducción de sustituyentes en el entorno de los “triples enlaces” puede influir en la reactividad de estos, como se evidencia en el caso de bencinos asimétricamente sustituidos, en los que varía la regioselectividad de la adición nucleófila. Detallando esta variabilidad podemos observar que, cuando existen átomos electronegativos o grupos voluminosos en posición *orto* al triple enlace formal, el ataque del nucleófilo se produce mayoritariamente sobre C-1, lo que significa que el nucleófilo se inserta en la posición *meta* con respecto a estos sustituyentes (Figura 29). Cuando, por el contrario, los sustituyentes son electropositivos, el ataque nucleófilo se produce en C-2. En el caso de reacciones nucleófilas sobre 1-naftinos el ataque suele producirse de forma preferente sobre la posición C-2 (Figura 29).

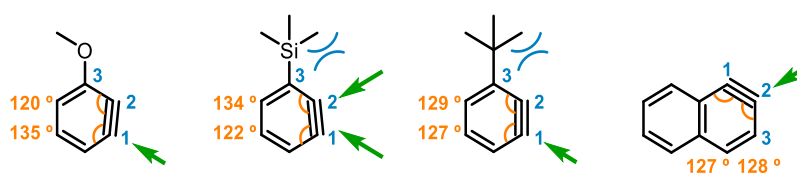


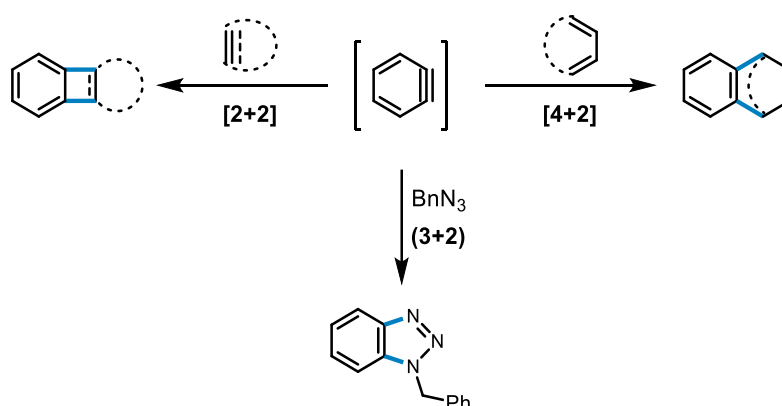
Figura 29. Regioselectividad de las adiciones nucleófilas sobre arinos teniendo en cuenta los efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes.

Tradicionalmente, estas observaciones experimentales se habían explicado como el resultado de una combinación de efectos electrónicos y estéricos. Recientemente, Garg, Houk y colaboradores publicaron el "modelo de distorsión"¹¹⁷ para explicar la

¹¹⁷ a) Bronner, S. M.; MacKey, J. L.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966; b) Medina, J. M.; MacKey, J. L.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15798; c) Cheong, P. H.-Y.; Paton, R. S.; Bronner, S. M.; Im, G. J.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1267.

regioselectividad de las adiciones nucleofílicas y cicloadiciones de arinos. El modelo establece que el carbono más electrófilo es el que soporta el mayor ángulo interno (Figura 29). La eficacia de este modelo para predecir fácilmente la selectividad en arinos, mediante métodos de cálculo poco costosos, le ha conferido una gran popularidad.

Los arinos también pueden participar en reacciones de cicloadición. Las reacciones de tipo Diels-Alder (4+2) con dienos cíclicos ricos en electrones proporcionan los cicloadductos correspondientes con altos rendimientos, por lo que suelen utilizarse como experimentos de “captura”, útiles para demostrar la generación de las especies arínicas (Esquema 5). El primer ejemplo de una reacción de atrapado de arino con furano fue descrito en 1955 por Wittig y Pohmer.¹¹⁸ Los arinos también participan en cicloadiciones 1,3-dipolares, los primeros ejemplos de este tipo de reacción datan de principios de los años sesenta, pero no se retomó el interés en ella hasta 2008 cuando Larock publicó la versión arínica de la química “click”, que permite obtener derivados de benzotriazol con buenos rendimientos¹¹⁹(Esquema 5).



Esquema 5. Ejemplos genéricos de reacciones de cicloadición de arinos.

Por último, a pesar de que las reacciones [2+2] están prohibidas por simetría según las reglas de Woodward y Hoffmann, el bencino reacciona con determinados alquenos, probablemente a través de mecanismo radicalarios,¹²⁰ y dimeriza para dar lugar a bifenileno, aunque típicamente con bajos rendimientos.¹²¹ Muy recientemente, Akai ha descrito la ciclodimerización [2+2] regioselectiva y muy eficaz de arinos policíclicos, en

¹¹⁸ Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348.

¹¹⁹ Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2409.

¹²⁰ Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3377.

¹²¹ Lüttringhaus, A.; Schubert, K. *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 17.

un proceso controlado por interacciones no covalentes favorables, asociadas a fuerzas de dispersión de London (Figura 30).¹²²

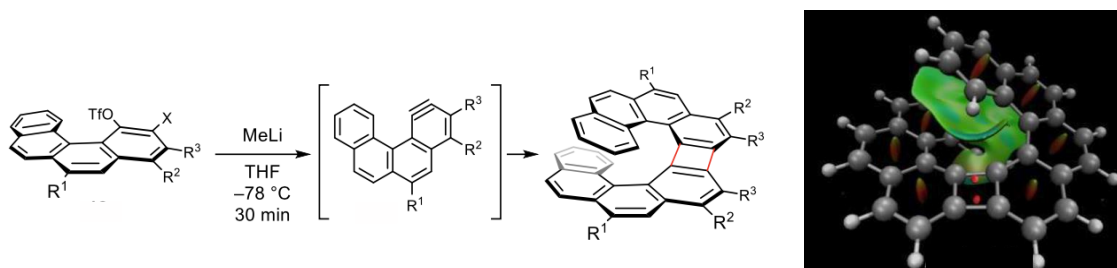


Figura 30. Ciclodimerización [2+2] de benzo[*c*]fenantrinos. (Imagen reproducida de la ref. 122 permisos en los anexos)

De manera análoga a otras especies inestables, los arinos pueden estabilizarse mediante complejación con metales de transición. Así, en los años 80, se prepararon los primeros complejos metálicos de bencino, que se caracterizaron de forma inequívoca mediante análisis de difracción de rayos X.¹²³ Algunos de estos complejos mostraron una reactividad interesante,¹²⁴ que incluía la inserción de especies insaturadas (alquinos, nitrilos, etc.) en los enlaces carbono-metal. La problemática que presentaban este tipo de reacciones era que necesitaban utilizar cantidades estequiométricas de metales de transición, este hecho limitó el desarrollo de aplicaciones sintéticas de estos complejos.

Bajo estas premisas, a finales de los 90 nuestro grupo de investigación descubrió la primera reacción de arinos catalizada por metales de transición, en concreto las cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por paladio (Esquema 6).¹²⁵ Esta reacción continuó estudiándose en los siguientes años aplicándola a la obtención de trifenilenos de conjugación extendida, estarfenos y nanografenos.¹²⁶

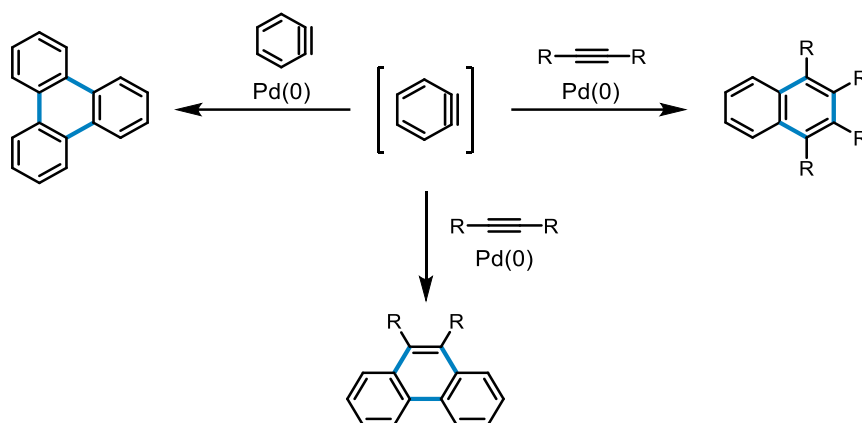
¹²² Ikawa, T.; Yamamoto, Y.; Heguri, A.; Fukumoto, Y.; Mukarami, T.; Tagaki, A.; Masuda, Y.; Yahata, K.; Aoyama, H.; Shigeta, Y.; Tokiwa, H.; Akai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10853.

¹²³ a) McLain, S. J.; Schrock, R. R.; Sharp, P. R.; Churchill, M. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263; b) Bennett, M. A.; Hambley, T. W.; Roberts, N. K.; Robertson, G. B. *Organometallics* **1985**, 1992; c) Buchwald, S. L.; Watson, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411.

¹²⁴ a) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Organometallics* **1995**, *14*, 1267; b) Broene, R. D.; Buchwald, S. L. *Science* **1993**, *261*, 1696.

¹²⁵ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

¹²⁶ Pozo, I.; Guitián, E.; Pérez, D.; Peña D. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.



Esquema 6. Reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizada por complejos de paladio. Como variante de esta reacción, se desarrolló la cocicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficiente en electrones, como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD),¹²⁷ una reacción altamente selectiva cuya quimioselectividad se puede controlar en función del catalizador de paladio utilizado. Así, el uso de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ promueve la cicloadición de dos arinos y un alquino, mientras que el empleo de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ promueve la reacción de una sola molécula de arino y dos de alquino. Los mecanismos de estas transformaciones se muestran en la Figura 31.

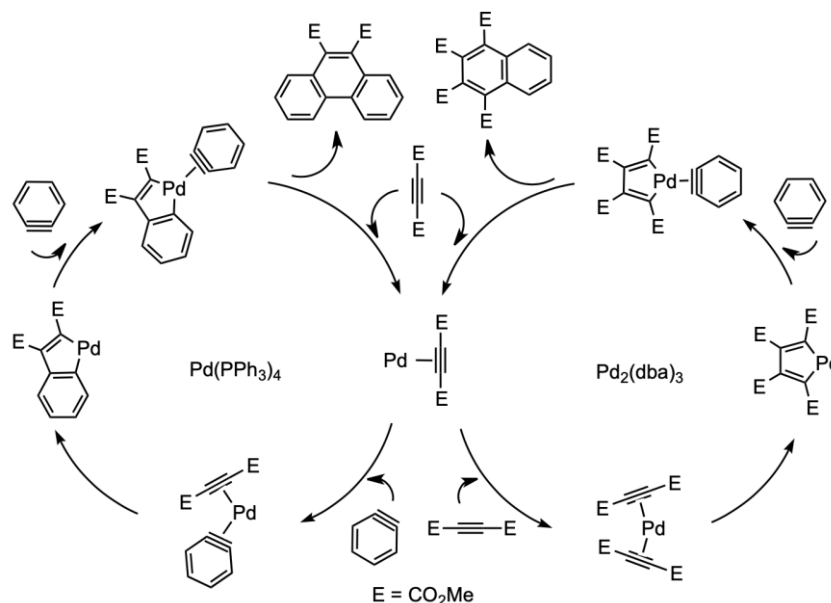


Figura 31. Mecanismo de las cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por Pd.

Estos trabajos pioneros publicados por nuestro grupo de investigación inspiraron el desarrollo de otras reacciones catalíticas que involucran arinos por parte de distintos grupos de investigación.¹²⁸

¹²⁷ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

¹²⁸ Dhokale, R. A.; Mhaske, S. B. *Synthesis* **2018**, *50*, 1.

1.2.2. Aplicación de las cicloadiciones de arinos en la síntesis de HPAs.

La gran versatilidad y eficacia que presentan los arinos en reacciones de cicloadición los propone como excelentes “piezas de construcción” (*building blocks*) para la síntesis de diversas familias de HPAs con aplicación en ciencia de materiales.^{88h} El uso de cicloadiciones de arinos nos permite la incorporación de anillos de benceno o unidades policíclicas π -extendidas, formando más de un enlace C-C en un único paso de reacción, que conduce a la construcción eficaz de estructuras de mayor tamaño (Figura 32).¹²⁹

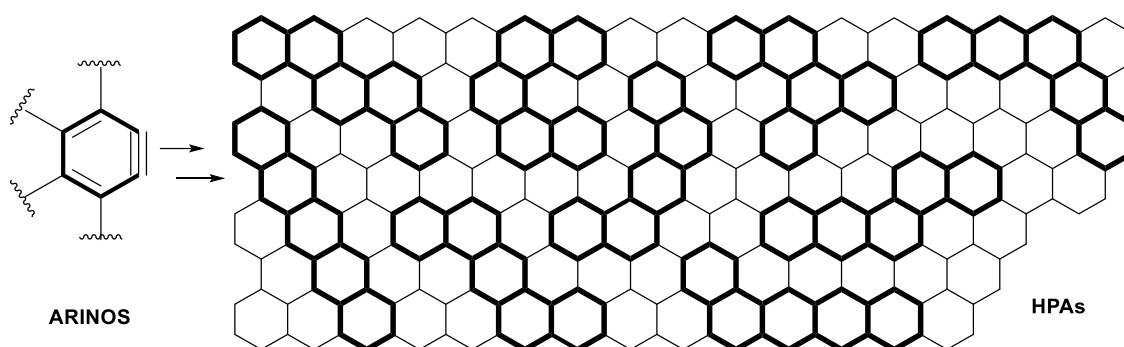


Figura 32. Arinos como *building-blocks* de diferentes estructuras de HPAs.

A continuación, se comentarán ejemplos seleccionados de la aplicación de la química de arinos a la síntesis de diferentes familias de HPAs y a la funcionalización de nanoestructuras carbonadas, que presenten una mayor relevancia en relación a la presente Tesis Doctoral.

Como ya se ha comentado en el apartado 1.1.2 (pag. 11) los acenos son compuestos que presentan un extraordinario interés en el campo de la electrónica molecular, a pesar de que, por su gran inestabilidad en condiciones atmosféricas, su aplicación práctica se ve fuertemente limitada. Con el fin de mejorar sus propiedades, se ha investigado intensamente la síntesis y estudio de derivados de acenos sustituidos y/o de conjugación extendida, que pudieran presentar propiedades mejoradas. En este contexto las cicloadiciones de tipo Diels-Alder, han sido utilizadas para incrementar el número de anillos en el esqueleto de estas estructuras.¹³⁰ También se ha establecido que la sustitución con anillos de benceno de forma no lineal proporcionaba cierta

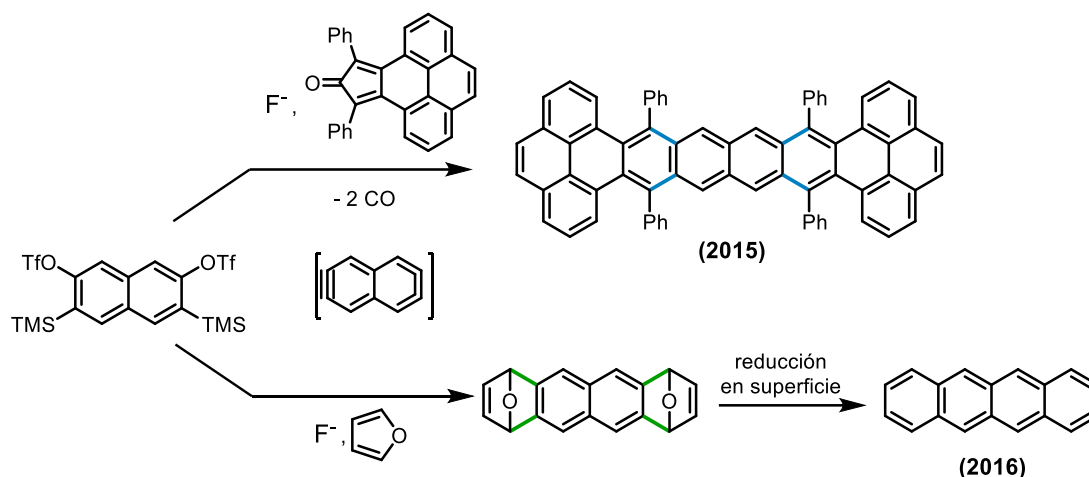
^{88h} García, F.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Aryne Cycloadditions for the Synthesis of Functional Polyarenes*, in *Modern Aryne Chemistry*. Ed: A. Biju. Wiley-VCH, **2021**.

¹²⁹ (a) Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 5981; (b) Tadross, P. M.; Stoltz, B. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3550; (c) Bhunia A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3140; (d) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3766.

¹³⁰ Wu, D.; Ge, H.; Liu, S.H.; Yin, J. *RSC Adv.* **2013**, 3, 22727.

estabilidad a los acenos.¹³¹ Muchos son los ejemplos de aplicación de este tipo de reacciones para la síntesis de acenos.¹³²

En el Esquema 7 se representan dos aproximaciones a acenos mediante la fusión lineal de anillos de benceno que se desarrollaron en nuestro grupo de investigación, basadas en cicloadiciones [4+2].



Esquema 7. Aproximaciones a la síntesis de acenos mediante cicloadiciones [4+2].

En 2015, se publicó la síntesis de un análogo del octaceno con sustitución, lo que permitió realizar el estudio optoelectrónico de esta molécula en disolución, observando que presentaba un *band gap* HOMO-LUMO menor de 2 eV además de una elevada estabilidad.¹³³ Por otra parte, en 2016 con la misma estrategia de cicloadiciones [4+2] entre bisarinos formales y dienos adecuados se obtuvieron bis-epoxi derivados, que se desoxigenaron y aromatizaron sobre superficie de cobre,¹³⁴ lo que fue la base de los trabajos publicados recientemente de obtención del decaceno¹³⁵ y doceceno,¹³⁶ y su estudio como moléculas individuales (la estrategia sintética detallada para la obtención de estos compuestos se muestra en el apartado 3.4.1.)

¹³¹ Li, J.; Zhang, Q. *Synlett*. **2013**, 24, 686.

¹³² Algunos ejemplos de síntesis de acenos basados en química de arinos: (a) Netka, J.; Crump, S.L.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1189; (b) Herwig, P.T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 480; (c) Chun, D.; Cheng, Y.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8380; (d) Shen, B.; Tatchen, J.; Sánchez García, E.; Bettinger, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10506; (e) Jancarik, A.; Levet, G.; Gourdon, A. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2366.

¹³³ Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Guitián, E.; Pérez, D. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5418.

¹³⁴ Krüger, J.; Pavliček, N.; Alonso, J. M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Lehmann, T.; Cuniberti, G.; Gourdon, A.; Meyer, G.; Gross, L.; Moresco, F.; Peña, D. *ACS Nano*, **2016**, 10, 4538.

¹³⁵ Kruger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (39), 11945.

¹³⁶ Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. *ACS Nano*, **2020**, 14, 1011.

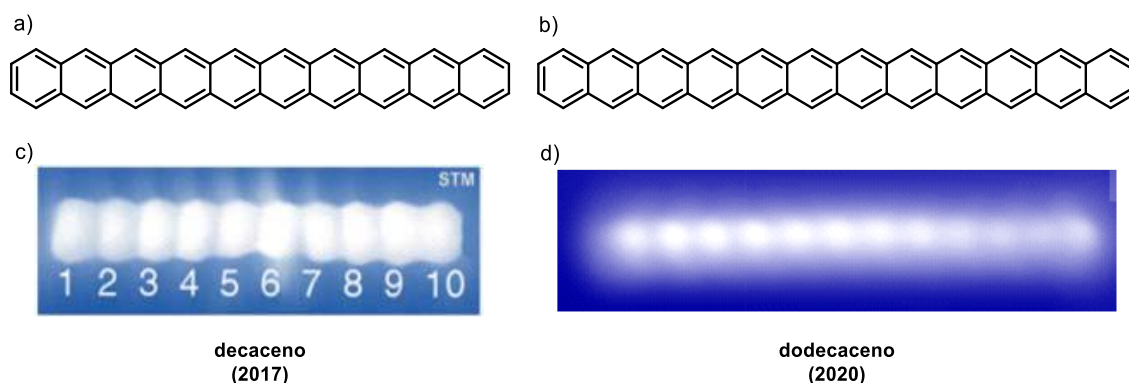


Figura 33. a) Estructura del decaceno; b) Estructura del docecaceno; c) Imagen STM del decaceno; d) Imagen STM del dodecaceno. (Imágenes c y d reproducidas de las ref. 135 y 136 permisos en los anexos).

En 2011, Scott publicó la reacción de tipo Diels-Alder entre el perileno y los arinos, observando que la zona bahía de los perilenos presentaba carácter de dieno, provocando la cicloadición con el arino dienófilo en esa posición (Esquema 8, a).¹³⁷ La síntesis de estructuras derivadas del perileno con conjugación extendida también se puede alcanzar mediante reacciones de cicloadición [4+2] en cascada entre dienos (furanos) y dienófilos (arinos) adecuados. En el Esquema 8b se muestra la doble cicloadición en cascada entre el furano y el arino (amarillo) y entre el furano y el alqueno del endóxido (verde), y la reducción del bisendóxido para dar lugar al fenantro[9,10-a]perileno,¹³⁸ molécula que mostró unas excelentes propiedades optoelectrónicas. Es destacable el hecho de que este compuesto de manera espontánea sufre una ciclodeshidrogenación proporcionando el nanografeno representado en el extremo inferior izquierdo del Esquema 8, donde también se muestra una imagen de AFM de este compuesto.¹³⁹

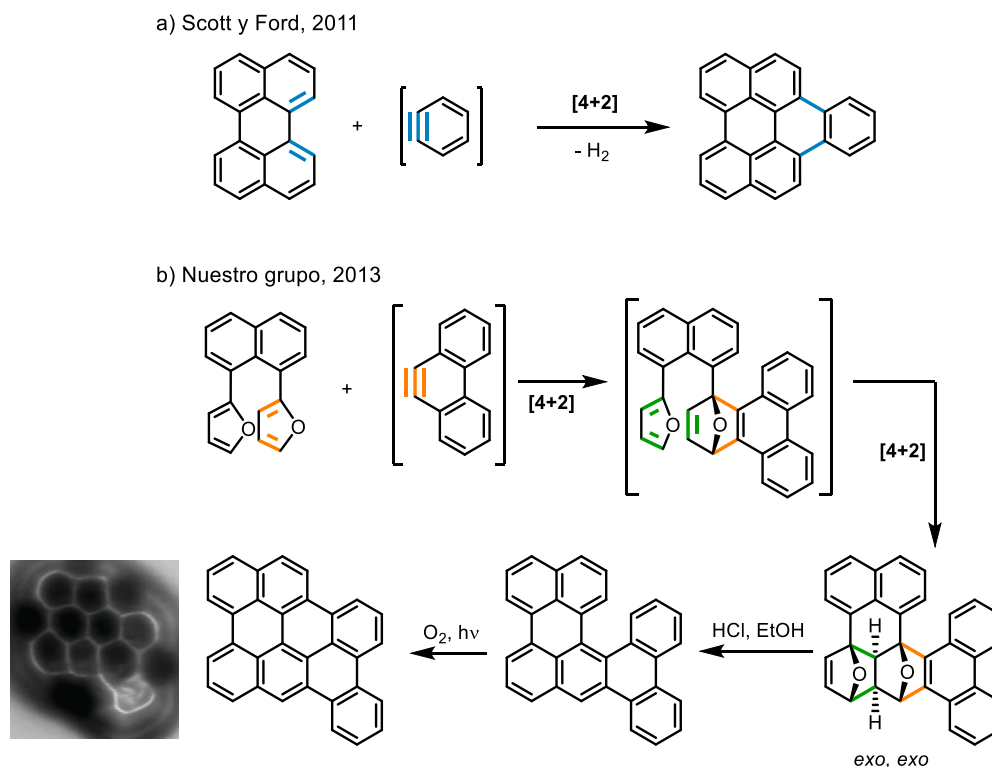
Recientemente Itami¹⁴⁰ y colaboradores también aplicaron esta estrategia sintética para la obtención de perilenobisimidias extendidas en un único paso de reacción, lo que mejora notablemente las metodologías clásicas.

¹³⁷ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2051.

¹³⁸ (a) Criado, A.; Peña, D.; Cobas, A.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9736; (b) Criado, A.; Vilas-Varela, M.; Cobas, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12637.

¹³⁹ Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, 337, 1326.

¹⁴⁰ Nakamuro, T.; Kumazawa, K.; Ito, H.; Itami, K. *Synlett* **2019**, 30, 423.



Esquema 8. Síntesis de derivados de perileno extendidos. *Imagen reproducida en ref. 139 (permisos ver anexos)*

Otros HPAs a los que nos dan acceso las cicloadiciones de arinos, son los afenos y estarfenos de conjugación extendida, mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por Pd, descubiertas por nuestro grupo de investigación en 1998.¹²⁵ Desde entonces se han sintetizado múltiples moléculas de este tipo¹²⁶ con diversa sustitución en su estructura, con elevada congestión estérica, con geometría distorsionada no planar¹⁴¹ o incluso *supertrifenilenos*¹⁴² con propiedades de cristales líquidos (Figura 34).

¹²⁵ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

¹²⁶ Pozo, I.; Guitián, E.; Pérez, D.; Peña D. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.

¹⁴¹ (a) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **1999**, *2*, 1555; (b) T. Hosokawa, Y. Takahashi, T. Matsushima, S. Watanabe, S. Kikkawa, I. Azumaya, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512. (c) Bereznaia, V.; Roy, M.; Vanthuyne, N.; Villa, M.; Naubron, J. V.; Rodriguez, J.; Coquerel, Y.; Gingras, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18508; (d) Zuzak, R.; Castro-Esteban, J.; Brandimarte, P.; Engelund, M.; Cobas, A.; Piątkowski, P.; Kolmer, M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Szymonski, M.; Sánchez-Portal, D.; Godlewski, S.; Peña, D. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10256.

¹⁴² (a) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677; (b) Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

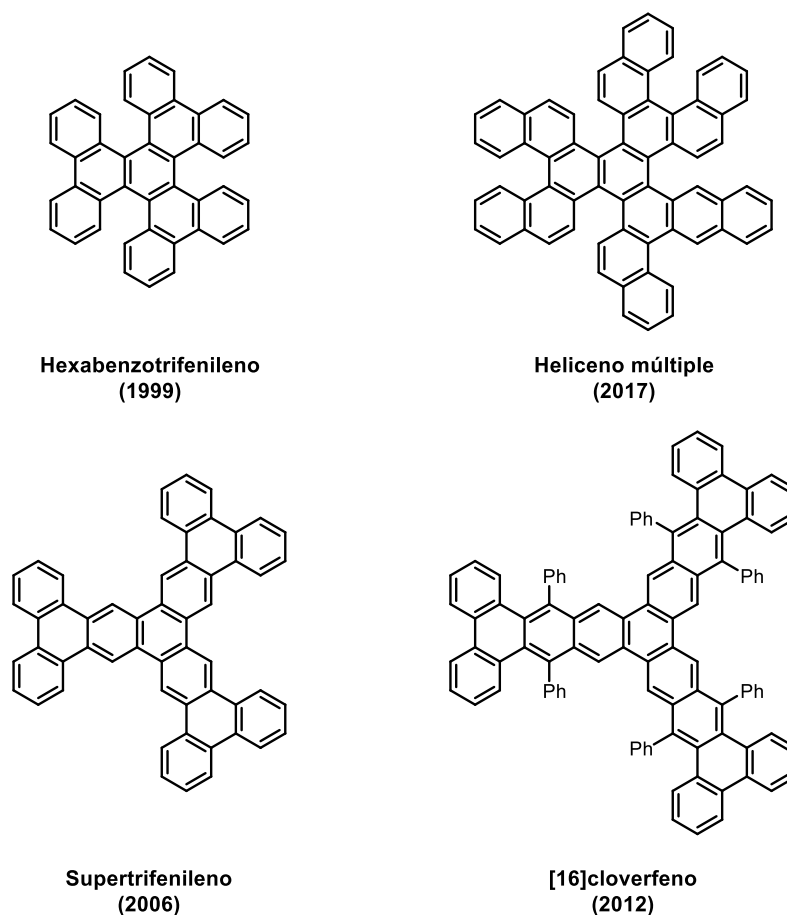


Figura 34. Ejemplo de estارفenos y helicenos obtenidos mediante ciclotrimerizaciones.

Varios de los núcleos aromáticos que se muestran en la figura 34 presentan una estructura distorsionada no planar, lo que les confiere solubilidad en disolventes orgánicos comunes, por lo que pueden ser caracterizados mediante las técnicas habituales en química orgánica. En contraste, en la Figura 35 se muestran dos ejemplos de nuestro grupo de investigación, de síntesis de HPAs de conjugación extendida y estructura planar. Ambos ejemplos comienzan con la generación selectiva de una insaturación arínica a partir del precursor del 1,4-benzodiino, que reacciona con la especie correspondiente para generar un nuevo precursor de arino complejo. En el ejemplo de la parte superior (a), el monoarino reacciona con la región bahía del perileno en una reacción de Diels-Alder seguida de deshidrogenación, lo que conduce a la obtención de un nuevo precursor de arino derivado del nafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno. La ciclotrimerización de este arino en presencia de Pd(0), da lugar a la formación de un nanografeno con 22 unidades de benceno fusionadas.¹⁴³ En la parte de abajo (b), el acoplamiento de tipo Larock con el 3-yodo-2,2'-bisnaftaleno, conduce a un precursor de arino derivado del benzo[*h*]pentafeno, cuya trimerización conduce a un nanografeno

¹⁴³ Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.

dendrímico, que denominamos [19]dendrífeno.¹⁴⁴ En ambos casos, y debido a la insolubilidad que presentaron estas moléculas, su caracterización se llevó a cabo mediante la visualización de moléculas individuales en superficie mediante AFM (Figura 35c y d).

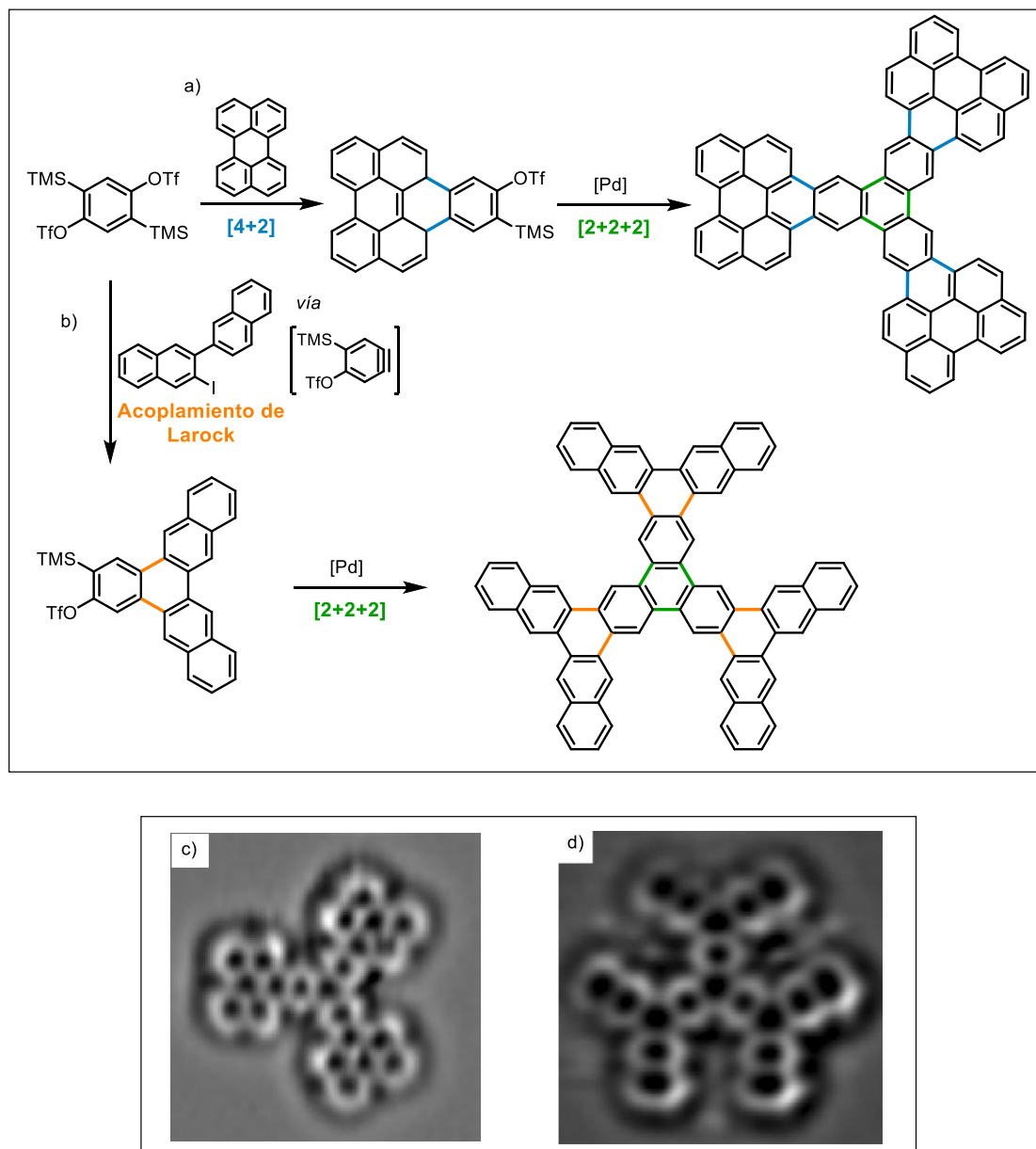


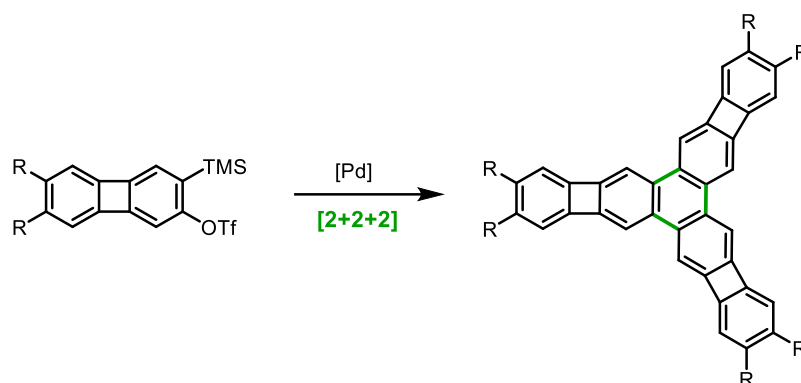
Figura 35. a) y b) Síntesis de estarfenos de conjugación extendida mediante cicloadición [2+2+2] de arinos. c) y d) Imágenes de AFM de estos estarfenos.^{143,144} (permisos en los anexos)

¹⁴⁴ Vilas-Varela, M.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Pérez, D.; Guitián, E.; Gross, L.; Peña, D. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17697.

¹⁴³ Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.

¹⁴⁴ Vilas-Varela, M.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Pérez, D.; Guitián, E.; Gross, L.; Peña, D. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17697.

El alcance de esta metodología de cicloadición [2+2+2] catalizada por Pd se pone de manifiesto por el gran número y diversidad de estructuras obtenidas. En este sentido cabe destacar la síntesis de tris(benzociclobutadieno)trifenilenos, moléculas formadas por tres unidades de bifenileno fusionadas a un anillo bencénico central,¹⁴⁵ (sobre este tipo de moléculas volveremos en el apartado 3.4.2) (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis de tris(benzociclobutadieno)trifenilenos.

Por otro lado, los arinos también pueden reaccionar con nanoestructuras de carbono como nanotubos de carbono (CNTs),¹⁴⁶ grafenos¹⁴⁷ o fullerenos.¹⁴⁸ Los cálculos teóricos apoyan que en los CNTs se producen reacciones de cicloadición de tipo [4+2] o [2+2] en función de la periferia y el diámetro del nanotubo,¹⁴⁹ mientras que la reactividad de los arinos con el C₆₀ tiene lugar sobre todo a través de cicloadiciones [2+2] (sobre la reactividad entre C₆₀ y arinos ver apartado 3.5.1.1).

Como se acaba de ilustrar, con los ejemplos mencionados en este apartado introductorio, los arinos son grandes aliados a la hora de llevar a cabo síntesis de HPAs y HPCs de estructura compleja, de interés teórico y práctico, por su potencial aplicación como materiales orgánicos en electrónica molecular, incluyendo el estudio de moléculas individuales. Esto plantea la conveniencia de seguir explorando vías de obtención de nuevas especies arínicas que permitan acceder a estructuras policíclicas no convencionales de interés, ámbito en el que se enmarca esta Tesis Doctoral.

USC

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557.

¹⁴⁶ a) Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7028; b) Criado, A.; Vizuete, M.; Gómez-Escalonilla, M. J.; García-Rodríguez, S.; Fierro, J. L. G.; Cobas, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Carbon* **2013**, *63*, 140.

¹⁴⁷ (a) Zhong, X.; Jin, J.; Li, S.; Niu, Z.; Hu, W.; Li, R.; Ma, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340; (b) Sulleiro, M. V.; Quiroga, S.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Criado, A.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2086.

¹⁴⁸ García, D.; Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. A.; Peña, D.; Guitián, E.; Bailey, S.; Al-Galiby, Q.; Noori, M.; Lambert, C. J.; Pérez, D.; Martín, N. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 6677.

¹⁴⁹ Martínez, J. P.; Langa, F.; Bickelhaupt, F. M.; Osuna, S.; Solá, M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1716.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Los objetivos específicos del trabajo de tesis se centraron en los siguientes aspectos:

- Síntesis de derivados de acenos y estarfenos que incorporen unidades de bifenileno.
- Estudio computacional de aquellas reacciones o productos más novedosos y que susciten mayor interés. Estos estudios referidos a la evaluación de la estructura y propiedades electrónicas de los HPAs propuestos.
- Preparación de otros tipos de compuestos policíclicos conjugados (tetraalquil-naftalenos sililados, derivados polihalogenados de bifenileno y derivados de trifenileno con anillos de cinco miembros) para el análisis de su comportamiento sobre superficies metálicas, semiconductoras o aislantes, en el contexto de colaboraciones con grupos de física especialistas en microscopia a nivel nacional e internacional.
- Evaluación preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los nuevos HPAs sintetizados. Estudio de las propiedades electrónicas de muestras en disolución (espectroscopía UV-vis, fluorescencia, voltametría cíclica, ect.).
- Aproximación inicial al diseño de cables moleculares basados en acenos, que incorporan unidades de ciclobutadieno, como *linkers*.

TRABAJO REALIZADO



3. TRABAJO REALIZADO

3.1. Síntesis de precursores de arinos y bisarinos derivados de bifenilenos.

Cómo ya se comentó en la sección 1.3, nuestro grupo de investigación es experto en el desarrollo de estrategias sintéticas para la obtención de diferentes familias de hidrocarburos policíclicos conjugados de interés en ciencia de materiales, usando arinos como intermedios claves de reacción. En este contexto se enmarca esta Tesis Doctoral, en la que se planteó como objetivo principal la síntesis de hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs) que incorporen anillos de ciclobutadieno en su estructura, mediante reacciones de cicloadición de arinos y bisarinos basados en bifenilenos y derivados de conjugación extendida. En este primer apartado de la memoria se describirán los estudios dirigidos a la obtención de precursores adecuados de estos arinos y bisarinos, que constituirán las piezas de construcción clave de los HPCs objetivo.

En nuestro grupo ya se había estudiado la generación y reactividad de un arino derivado de bifenileno, el 2-bifenilino (**1**, 2,3-dideshidrobifenileno), a partir del correspondiente precursor de tipo Kobayashi, el triflato de 3-(trimetilsilil)-2-bifenilenilo (**2**),¹⁴⁵ que utilizaremos también en este trabajo de tesis. En el contexto de este apartado, exploraremos también la utilización del 2,3-dibromobifenileno (**3**) como posible precursor del arino **1**, aunque el objetivo sintético principal de esta parte será la síntesis de un precursor adecuado del 2,3-dideshidrobenzo[*b*]bifenileno (**4**), con la finalidad de acceder a HPCs con anillos de cuatro miembros de conjugación extendida. Planteamos también como objetivo la aproximación a la síntesis de precursores de bisarinos con ciclos de cuatro miembros en su estructura, como el 2,6-bisbifenilino (**5**), bisarino derivado del bifenileno, y de un bisarino que presente como núcleo central un naftaleno, como el derivado del bifenileno[2,3-*b*]bifenileno **6**.

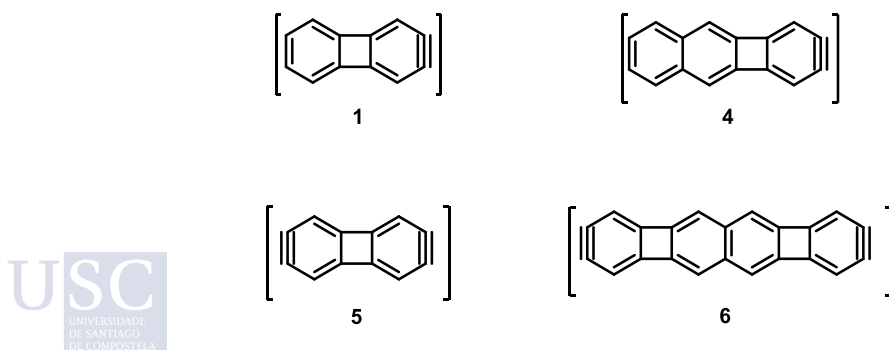
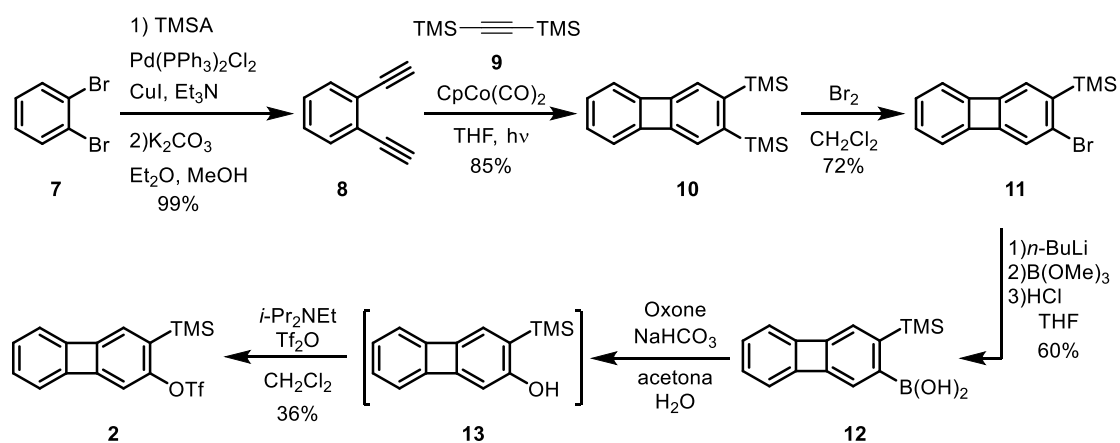


Figura 36. Arinos y bisarinos basados en bifenileno y derivados de conjugación extendida

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vollhardt, K.P.C. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3557.

3.1.1. Síntesis de precursores del 2,3-dideshidrobifenileno (2-bifenilino, 1).

Se abordó la síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)-2-bifenileno (**2**), precursor del bifenilino **1**, tratando de optimizar la síntesis descrita por primera vez por Beatriz Iglesias¹⁴⁵ en nuestro grupo de investigación. Así, un doble acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira del 1,2-dibromobenceno (**7**) con (trimetilsilil)acetileno (TMSA),¹⁵⁰ seguido de la desililación de los alquinos en medio básico, condujo a la obtención del 1,2-dietinilbenceno (**8**) de forma cuantitativa, lo que mejora los rendimientos previos. A continuación, se realizó la reacción clave de la ruta, la síntesis del núcleo de bifenileno, mediante una ciclación [2+2+2] catalizada por Co(I) entre el diino **8** y bis(trimetilsilil)acetileno (BTMSA, **9**)¹⁵¹ obteniendo el compuesto **10** con rendimientos similares a los previamente descritos. La sustitución electrófila aromática de uno de los grupos trimetilsililo por bromo, se llevó a cabo añadiendo una disolución de Br₂ en diclorometano sobre otra disolución del compuesto **10** a baja temperatura, obteniendo el producto de monobromación **11** con un 72 % de rendimiento. El tratamiento de **11** con *n*-BuLi y B(OMe)₃, seguido de elaboración en medio ácido condujo al ácido borónico **12** con un 60 % de rendimiento. La reacción de **12** con Oxone® permitió obtener el fenol **13**, compuesto inestable que se sometió directamente a condiciones de triflación para obtener el precursor **2**, con un rendimiento global del 36 % (Esquema 10). Cabe destacar que las etapas de borilación de **11** e hidroxilación de **12** se ven complicadas por la pérdida del grupo trimetilsililo en la posición C3, siendo, en algunos ensayos, el producto mayoritario de la reacción el triflato de 2-bifenileno.



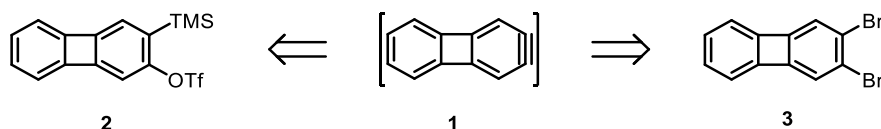
Esquema 10. Ruta sintética del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-2-bifenileno (**2**).

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557.

¹⁵⁰ Zhai, W.; Male, L.; Fossey, J. S. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2218.

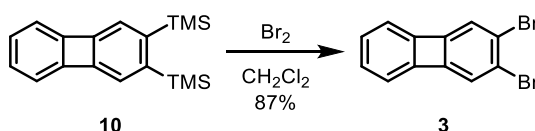
¹⁵¹ Berris, B. C.; Hovakeemian, G. H.; Lai, Y.-H.; Mestdagh, H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.

Con esta ruta, aunque si se consiguió el producto deseado **2**, los tres últimos pasos de reacción presentaron ciertas complicaciones, comprometiendo la reproducibilidad del proceso. Se decidió entonces, estudiar la viabilidad del dibromobifenileno **3**, sintéticamente más accesible, como precursor del bifenilino **1**.



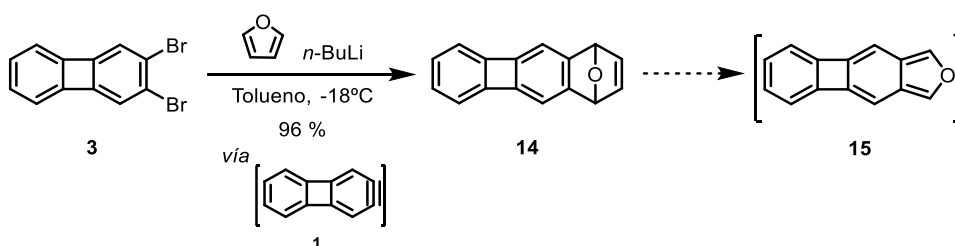
Esquema 11. Precusores del 2-bifenilino (**1**)

Para ello se llevó a cabo la doble bromodesililación del 2,3-bis(trimetilsilil)bifenileno **10**, en condiciones similares a las utilizadas para la monobromación, pero usando un exceso de Br_2 (3 equiv.), obteniéndose el 2,3-dibromobifenileno (**3**) con un excelente 87 % de rendimiento.



Esquema 12. Reacción de doble bromodesililación del 2,3-bis(trimetilsilil)bifenileno (**10**)

Para demostrar la generación del arino **1** a partir del compuesto **3** se trató el 2,3-dibromobifenileno **3** con *n*-BuLi a -18°C en presencia de furano. Tras la generación *in situ* de la especie reactiva, la reacción de tipo Diels-Alder con el furano proporcionó el endóxido **14** con un magnífico 96 % de rendimiento (Esquema 13). El producto de esta reacción de cicloadición [4+2] fue fácilmente identificable por resonancia magnética de protón, donde se observó la aparición de un singlete a un desplazamiento químico de 5.56 ppm, señal característica del H en cabeza de puente de los endóxidos de este tipo.



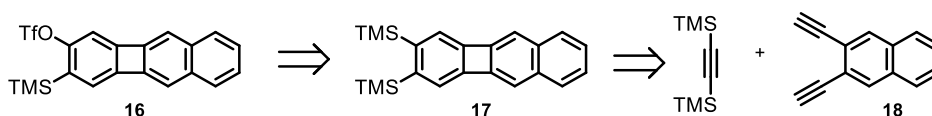
Esquema 13. Prueba de generación del arino **1** partiendo del 2,3-dibromobifenileno (**3**)

De esta forma se generó por primera vez el 2,3-dideshidrobifenileno (**1**), partiendo del 2,3-dibromobifenileno (**3**), de manera altamente eficiente. Aunque los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo son, sin duda, los precursores arínicos de elección para la mayor parte de aplicaciones sintéticas, como se ha demostrado a lo largo de las últimas dos

décadas,¹¹³ el resultado que mostramos en el Esquema 13 demuestra que para reacciones sencillas y de eficacia probada, como el atrapado de arinos con furano, los *o*-dibromoarenos siguen constituyendo una alternativa válida. El endóxido **14** formado será importante en el desarrollo de este proyecto, ya que se usará como precursor del isobenzofurano **15** (Esquema 13), pieza de construcción para los CBD-oligoacenos descritos en el apartado 3.4.1.1.

3.1.2. Síntesis de un precursor del 2,3-dideshidrobenzo[*b*]bifenileno (**4**)

El interés en la síntesis de HPCs de mayor tamaño con anillos de cuatro miembros en su estructura, y en particular nuestro interés en el acceso a CBD-oligoacenos extensos, nos llevó a plantear la utilización de arinos y/o bisarinos derivados de bifenileno de conjugación extendida. Nuestro primer objetivo fue el acceso a un arino derivado del sistema de benzo[*b*]bifenileno, y en particular, la síntesis de un precursor de tipo Kobayashi, el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo **16**. Para la síntesis de este compuesto se exploraron tres aproximaciones alternativas, dos de las cuales implican la obtención del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**) (Esquema 14), el cual se obtendría mediante cicloadición [2+2+2] del 2,3-dietinilnaftaleno (**18**) con un alquino adecuado. Para ello debemos disponer de un naftaleno 2,3-disustituído sobre el que realizar una doble reacción de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira¹⁵² que nos permita obtener el compuesto **18**.



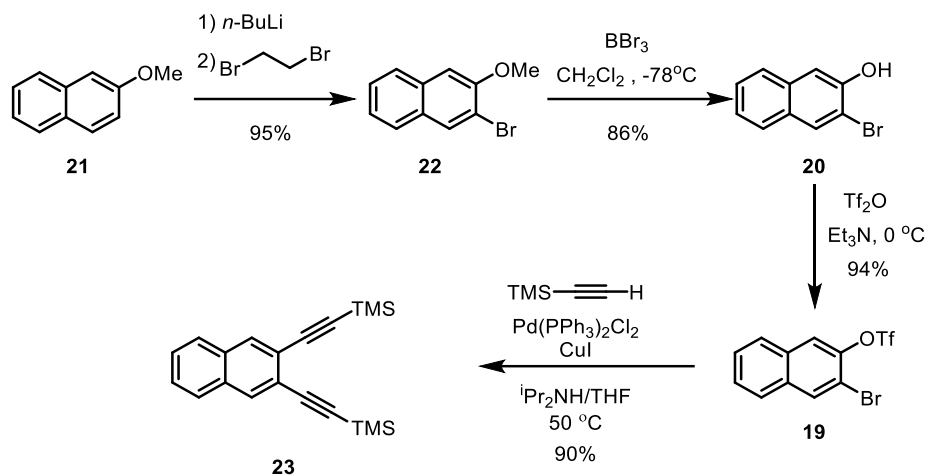
Esquema 14. Análisis retrosintético para la obtención del triflato de 3-trimetilsilil-2-benzo[*b*]bifenileno (**16**).

Como sustrato de partida sobre el que realizar la doble reacción de Sonogashira, inicialmente se pensó en el triflato de 3-bromo-2-naftalenilo (**19**), el cual se obtendría a través del bromoalcohol **20**, cuya síntesis ha sido descrita en la bibliografía.¹⁵³ Se partió del 2-metoxinaftaleno (**21**) comercial, que se trató con *n*-butillitio y dibromoetano para obtener 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**22**) con un 95 % de rendimiento. Seguidamente, mediante una reacción de desmetilación del grupo metoxilo con tribromuro de boro, se obtuvo el 2-bromonaftol (**20**) con un 86% de rendimiento. A continuación, se trató el alcohol con anhídrido triflico en medio básico llegando al triflato **19** con un 94% de rendimiento (Esquema 15).

¹¹³ Shi, J.; Li, L.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3892.

¹⁵² Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

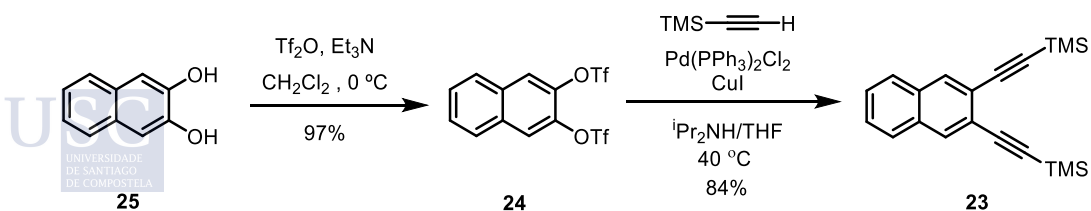
¹⁵³ Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5892.



Esquema 15. Síntesis del 2,3-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (**23**) a partir del 2-metoxinaftaleno (**21**).

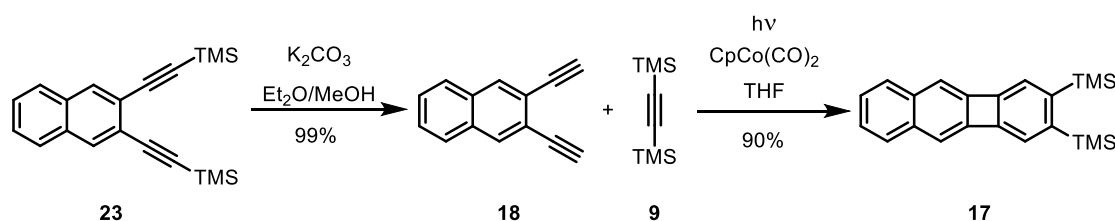
Una vez obtenido el bromotriflato **19**, se realizó un estudio del doble acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira con (trimetilsilil)acetileno (TMSA), observando que las mejores condiciones para la obtención del compuesto **23** implicaban el uso de exceso de TMSA (5 equiv.) a 50°C , en presencia de cantidades catalíticas de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y CuI y empleando diisopropilamina como base, alcanzando de este modo un 90 % de rendimiento del producto de doble acoplamiento (Esquema 15).

Posteriormente se abordó la posibilidad de obtener el 2,3-dietilnaftaleno (**18**) partiendo del bistriflato **24**, lo que reduciría el número de pasos de la ruta de síntesis. Así, el 2,3-naftodiol (**25**) comercial se trató con anhídrido triflico, produciéndose la doble sulfonación de los grupos hidroxilo, aislándose el bistriflato **24** con un 97% de rendimiento. El doble acoplamiento cruzado de **24** con TMSA en condiciones similares a las utilizadas sobre el bromotriflato **19**, condujo al aislamiento del producto **23** con un 84 % de rendimiento, lo que representa un rendimiento global del 81%, en dos pasos de reacción desde el diol comercial **25** (Esquema 16), resultado que mejora el obtenido mediante el procedimiento anterior, descrito en el esquema 15 (4 etapas, 69% de rendimiento desde el reactivo comercial **21**).



Esquema 16. Síntesis del 2,3-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (**23**) a partir del 2,3-naftodiol (**25**).

Uno de los pasos claves en esta ruta sintética es la construcción del núcleo de benzo[*b*]bifenileno mediante una reacción de cicloadición [2+2+2] catalizada por cobalto del diino **18** con BTMSA. Se trata de un alquino con sustituyentes voluminosos que impiden su homotrimerización, lo que permite su utilización en cociclaciones [2+2+2] parcialmente intermoleculares con diinos terminales, de acuerdo con la metodología desarrollada en el grupo de investigación de Vollhardt¹⁵⁴ para la síntesis de diversos [*N*]fenilenos. Primero se realizó la desililación de los alquinos en el compuesto **23**, por tratamiento con base. El mejor resultado para esta desprotección se consiguió empleando 3 equiv. de carbonato potásico en metanol y dietiléter, comprobando por ¹H-RMN la obtención cuantitativa del dietinilnaftaleno **18**¹⁵⁵ sin necesidad de purificación adicional. A continuación, se efectuó la cicloadición entre el diino **18** y el bistrimetilsililacetileno (BTMSA, **9**), reacción que ya había descrito Malacria para la obtención del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**).¹⁵⁶ En nuestro caso la reacción se llevó a cabo mediante la adición lenta, durante 3 horas, de una disolución del compuesto **18** y CpCo(CO)₂ en BTMSA y THF sobre un matraz que contenía BTMSA. Durante la adición se irradió el matraz de reacción con una lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50% situada a 5-6 cm del matraz. Esta irradiación se requiere para favorecer la disociación del ligando CO, necesaria para la coordinación de los alquinos. En estas condiciones se obtuvo el 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**) con un 90 % de rendimiento (Esquema 17) similar al descrito por Malacria y colaboradores.¹⁵⁶ Cabe destacar que en esta reacción se empleó el BTMSA como reactivo y disolvente, recuperando mediante destilación el alquino no consumido. Con el fin de minimizar el uso del BTMSA, se ensayó el uso de xileno como disolvente obteniendo un rendimiento de reacción considerablemente menor.



Esquema 17. Obtención del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**).

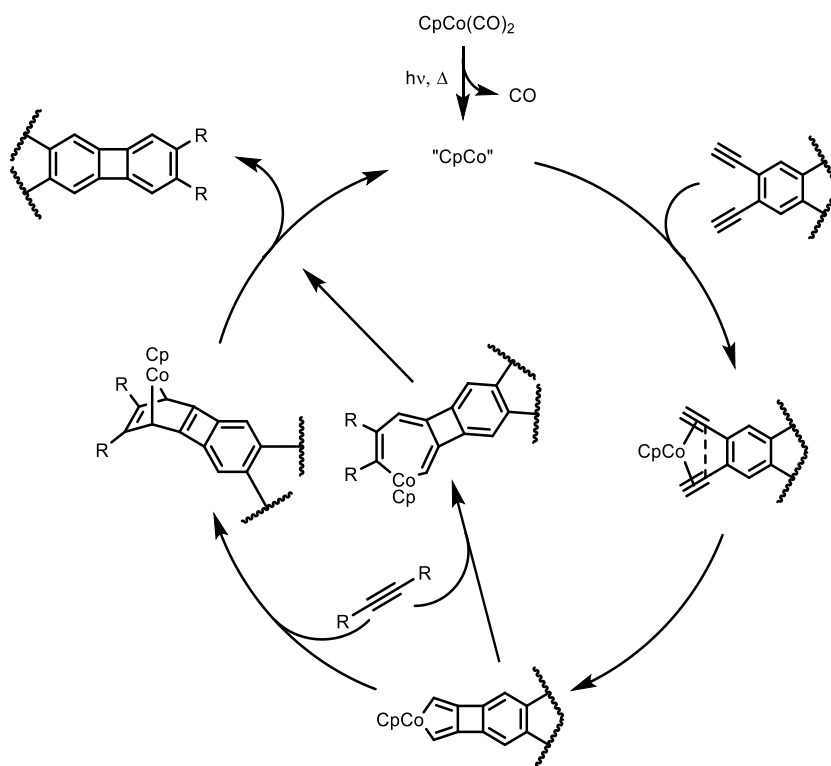
La construcción del sistema de bifenileno, con notable tensión, se ve favorecida por la coordinación inicial de las dos unidades de alquino del compuesto **18** al cobalto, seguida

¹⁵⁴ Hillard III, R.L.; Parnell, C.A.; Vollhardt, K.P.C. *Tetrahedron* **1983**, 39, 905.

¹⁵⁵ Sahu, B.; Muruganatham, R.; Namboothiri, I. N. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2477.

¹⁵⁶ Taillemite, S.; Aubert, C.; Fichou, D.; Malacria, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8325.

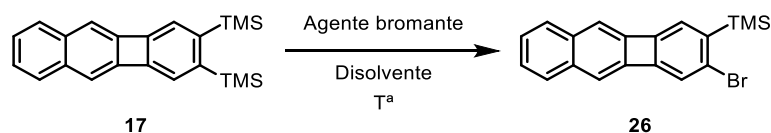
del acoplamiento oxidante y posterior reacción del metalaciclo formado con el alquino externo, de acuerdo con el mecanismo representado en el Esquema 18.



Esquema 18. Mecanismo de la cicloadición [2+2+2] de alquinos catalizada por cobalto.

3.1.2.1. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (16): Aproximación 1

Una vez se obtuvo de manera eficiente el benzo[*b*]bifenileno **17**, decidimos abordar la primera aproximación para sintetizar el precursor de arino **16**, siguiendo un procedimiento similar al previamente empleado para la obtención del triflato precursor del 2,3-bifenilino (**2**) (ver sección 3.1.1). Así, nos centramos en el estudio de la sustitución selectiva de uno de los grupos trimetilsililo por bromo (Esquema 19)



USC
UNIVERSIDADE

Esquema 19. Bromodesililación del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**).

Inicialmente seguimos el método de bromodesililación utilizado previamente en el grupo para sustratos similares¹⁴⁵ en el que se utiliza NBS como fuente de bromo en presencia de AgNO₃. Se realizaron pruebas variando disolventes y el número de equivalentes tanto de NBS como de nitrato de plata, condiciones que no permitieron aislar el compuesto **26** (entradas 1, 2 y 3, Tabla 1). Sólo en la prueba llevada a cabo con 1.1 equivalentes de NBS y 0.5 de AgNO₃ se detectaron mediante análisis de GC-MS trazas del producto deseado.

Tabla 1. Estudio de la bromodesililación del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**)

Entrada	Fuente de Br ₂	Equiv. NBS/Br ₂	Equiv. AgNO ₃	Aditivos	Disolvente	T ^a (°C)	26 (%)
1	NBS	1.3	1.1	--	Acetona	t.a.	--
2	NBS	3.3	0.9	--	CHCl ₃	t.a.	--
3	NBS	1.1	0.5	--	CH ₂ Cl ₂	t.a.	trazas
4	Br ₂	1	--	--	CHCl ₃	-78	--
5	Br ₂	1	--	Py	CCl ₄		19
6	Br ₂	2.1	--	Py	CCl ₄	0	83

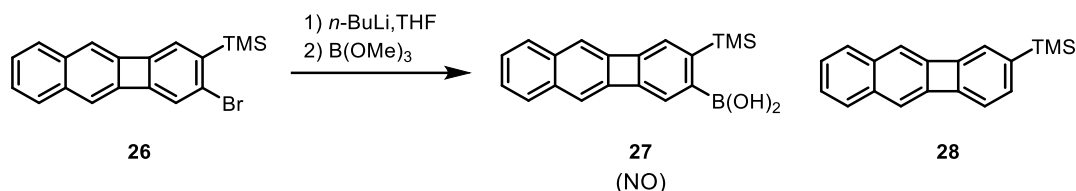
El empleo de bromo molecular a baja temperatura (CHCl₃, -78 °C; entrada 4, Tabla 1) condujo a la recuperación de la sustancia de partida, no detectándose el producto deseado. A continuación, se siguió un proceso descrito en bibliografía¹⁵⁷ para la monobromación selectiva de *o*-bis(trimetilsilil)arenos. Concretamente se empleó 1 equiv. de Br₂ y piridina como base utilizando CCl₄ como disolvente, de este modo se consiguió aislar el producto monobromado **26** con un rendimiento del 19% y recuperando el 35 % del producto de partida (entrada 5). Partiendo de este resultado esperanzador, se optimizó el proceso modificando la cantidad de bromo y piridina y reduciendo el tiempo de reacción. El mejor resultado se obtuvo utilizando 2.1 equiv. de Br₂, 1.05 equiv. de piridina, que tras 15 minutos de reacción a 0 °C condujo al aislamiento de **26** con un 83 % de rendimiento (entrada 6). Este nuevo compuesto se caracterizó en base a su espectro de ¹H RMN, en el que se observa la desaparición de la simetría presente en la molécula de partida y una señal a 0.39 ppm que integra por 9 hidrógenos, lo que indica la presencia de un único grupo TMS, y por su espectro de masas, en el que aparece el ion molecular a *m/z* 352 y el pico M⁺⁺² característico de un compuesto monobromado.

La siguiente etapa en la ruta sintética, que implica la transformación de **17** en el ácido borónico **27**, resultó muy problemática. Así, el tratamiento secuencial del compuesto **26**

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vollhardt, K.P.C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557.

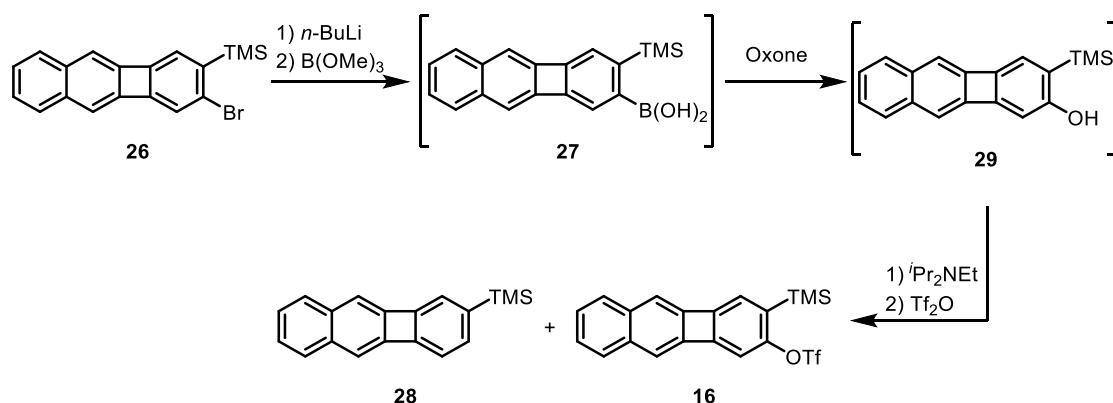
¹⁵⁷ Funk, R. L.; Vollhardt, K. P. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5245.

con *n*-BuLi y B(OMe)₃, seguido de elaboración ácida (Esquema 20) no permitió detectar la formación del producto deseado **27**, sino la del 2-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**28**). La reacción se repitió en distintas condiciones (disolvente, temperatura, procedencia y pureza del B(OMe)₃), con idéntico resultado negativo.



Esquema 20. Ensayo de la síntesis del ácido borónico **27**

Tras este resultado inicial negativo se estudió, sobre un sistema modelo (2-bromonaftaleno), la transformación de un bromoareno en el correspondiente triflato de arilo en *one-pot*, sin aislar ni purificar ninguno de los productos intermedios. Los buenos resultados preliminares nos llevaron a ensayar esta alternativa para la obtención de **16**. Así, se trató nuevamente el compuesto monobromado **26** con *n*-BuLi, B(OMe)₃, y seguidamente, tras la elaboración en medio ácido y evaporación del disolvente, el crudo de reacción se redisolvió para su tratamiento con Oxone®, que condujo al fenol **29**. Este compuesto, también inestable, se trató directamente con diisopropiletilamina y anhídrido triflico, para dar una mezcla del 2-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno **28** (50%), como producto mayoritario, y del triflato deseado **16** con un moderado 30% de rendimiento (Esquema 21). Ensayos adicionales condujeron a resultados similares o inferiores, observándose la escasa reproducibilidad de esta ruta de síntesis.

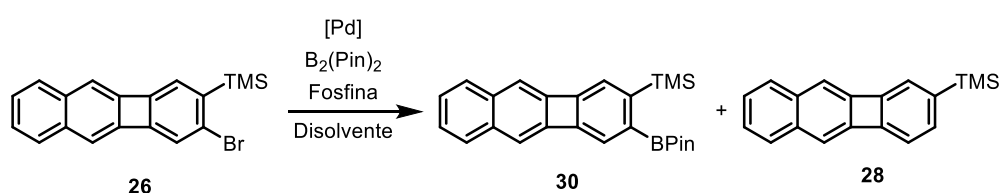


Esquema 21. Obtención del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (**16**).

El triflato **16** se caracterizó en base a los datos de RMN y espectrometría de masas registrados. En el espectro de ¹H RMN se observan cuatro singletes en la zona aromática a desplazamientos en torno a 7 ppm y dos multipletes entre 7.3 y 7.6 ppm, además del singlete característico del TMS cercano a 0 ppm. Por otra parte, el espectro

de ^{13}C RMN muestra ocho señales correspondientes a carbonos CH y otras ocho de carbonos cuaternarios, y nuevamente una señal de los CH_3 del grupo TMS, con desplazamientos químicos coherentes con la estructura propuesta, mientras que en el espectro de ^{19}F RMN aparece una señal a -74 ppm. En el espectro de masas aparece el ion molecular a $m/z = 422$ que también coincide con la estructura propuesta.

Observando que la reacción problema de esta ruta es la borilación del anión generado mediante tratamiento con *n*-BuLi se pensó en otras alternativas para conseguir obtener un boranato susceptible de sufrir una posterior oxidación en esa posición. Para ello se estudió el acoplamiento catalizado por Pd entre el bromobenzo[*b*]bifenileno **26** y el bis(pinacolato)diboro (Esquema 22)



Esquema 22. Reacción de acoplamiento entre en compuesto **26** y el bis(pinacolato)diboro.

En primer lugar, se ensayaron condiciones similares a las de Xiao¹⁵⁸ quien realiza un doble acoplamiento entre el $\text{B}_2(\text{Pin})_2$ y un dibromoareno. En nuestro caso al utilizar $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, en tolueno, sin añadir fosfina auxiliar y calentando la mezcla de reacción a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas (Entrada 1, Tabla 2) se obtuvo un 12 % del producto deseado **30**, no consumiéndose por completo el material de partida. El aumento de tiempo de reacción no condujo a variación en el resultado (entrada 2, Tabla 2). Apoyándonos en un trabajo de Miyaura¹⁵⁹ se decidió el uso de triciclohexilfosfina como fosfina auxiliar, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ como catalizador y dioxano como disolvente, obteniéndose resultados aún inferiores (entrada 3, Tabla 2). Se ensayaron también las condiciones descritas por E. Fernández y colaboradores¹⁶⁰ para el acoplamiento de un grupo BPin con el bromoantraceno, empleando XPhos como ligando, obteniendo como único producto identificable el compuesto **28** (entrada 4, Tabla 2).



¹⁵⁸ Zhang, Y.; Chen, L.; Zhang, K.; Wang, H.; Xiao, Y.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 10170.

¹⁵⁹ Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaura, N.; *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9813.

¹⁶⁰ Majzik, Z.; Cuenca, A. B.; Pavliček, N.; Miralles, N.; Meyer, G.; Gross, L.; Fernández, E.; *ACS Nano*, **2016**, *10*, 5340.

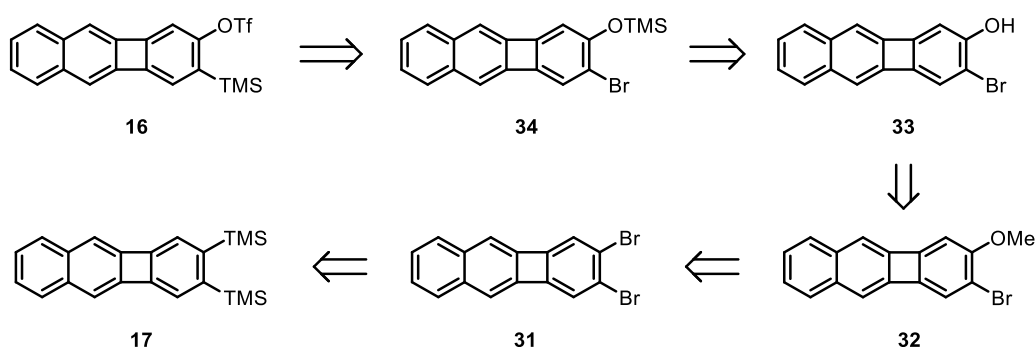
Tabla 2. Pruebas de acoplamiento cruzado entre en bromobenzo[*b*]bifenileno **26** y el bispinacolato

Entrada	Disolvente	Catalizador	Fosfina	Tiempo reacción	26 (%)	30 (%)	28 (%)
1	Tolueno	Pd(dppf)Cl ₂	--	24h	35	12	37
2	Tolueno	Pd(dppf)Cl ₂	--	38h	30	13	39
3	Dioxano	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃	16h	50	3	35
4	Dioxano	Pd ₂ (dba) ₃	XPhos	16h	--	--	60

Al analizar los resultados, tanto de las pruebas de catálisis metálica como los ensayos a través del intermedio aniónico, nos hizo pensar que deberíamos plantear rutas sintéticas alternativas, en las que no tuviésemos que llevar a cabo una borilación del carbono en alfa al grupo TMS.

3.1.2.2. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (**16**): Aproximación 2

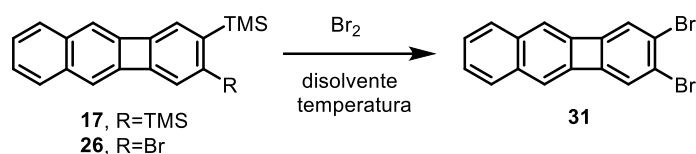
Durante el transcurso del estudio de la ruta sintética anterior se publicó un artículo en el cual se describía la transformación eficaz, en varios pasos, de un *o*-dibromoareno en el correspondiente triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo,¹⁶¹ lo que nos llevó a plantear un procedimiento similar para la preparación de **16**. En el análisis retrosintético que se muestra en el Esquema 23 la etapa clave sería la sustitución nucleófila de uno de los átomos de bromo del compuesto **31** por un grupo OMe formando el producto **32**.

Esquema 23. Análisis retrosintético para aproximación 2 a la síntesis del triflato **16**.

El tratamiento del benzobifenileno **17** con cuatro equivalentes de Br₂ y dos equivalentes de piridina en CCl₄ y durante 6 horas, permitió obtener el producto de la doble bromodesililación, **31**, con un 47 % de rendimiento. En este punto nos encontramos con la dificultad de conseguir CCl₄, ya que comercialmente pocas casas lo proveen además

¹⁶¹ Hosokawa, T.; Takahashi, Y.; Matsushima, T.; Watanabe, S.; Kikkawa, S.; Azumaya, I.; Tsurasaki, A.; Kamikawa, A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512.

de tener un coste extremadamente elevado. Por ello, se ensayó la reacción en las mismas condiciones, pero sustituyendo el CCl_4 por CH_2Cl_2 , lo que condujo a mezclas de reacción complejas cuyo análisis por GC-MS permitió identificar la formación del producto dibromado **31**, el monobromado **26** y productos de dibromación en diferentes posiciones (entrada 2, Tabla 3).



Esquema 24. Pruebas de bromación para la obtención del 2,3-dibromobenzo[*b*]bifenileno (**31**)

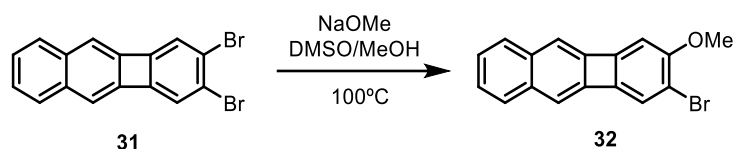
A continuación, se estudió la bromodesililación del producto **26**, utilizando condiciones desarrolladas previamente en el grupo para otros sustratos, y que consisten en la adición lenta, a baja temperatura, de una disolución 0.03 M de Br_2 en diclorometano, sobre el material de partida disuelto en el mismo disolvente, lo que nos condujo al aislamiento de **31** con un 65 % de rendimiento (entrada 4, Tabla 3). Estas condiciones aplicadas sobre el 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**) permitieron mejorar el rendimiento en la obtención de **31** hasta un 64 % de rendimiento (entrada 3, Tabla 3).

Tabla 3. Pruebas dibromación para la obtención del 2,3-dibromobenzo[*b*]bifenileno **31**

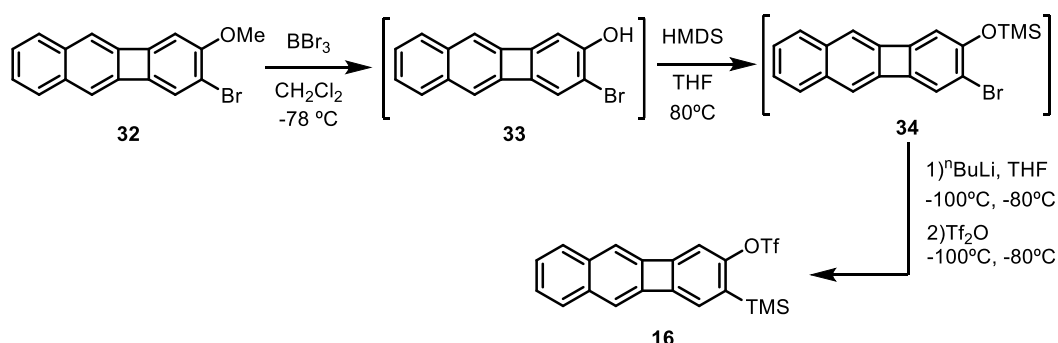
Entrada	MP	T ^a ° C	amina	Disolvente	31 (%)	26 (%)	Otros (%)
1	17	0	Py	CCl_4	47	--	--
2*	17	0	Py	CH_2Cl_2	<20(63)	(10)	(24)
3*	17	-78	--	CH_2Cl_2	64 (94)	trazas	(6)
4*	26	-78	--	CH_2Cl_2	65 (91)	(9)	--

* Los valores entre paréntesis corresponden a la relación de productos observada por GC-MS

Una vez obtenido el dibromobenzo[*b*]bifenileno **31**, pasamos a la síntesis del 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (**32**), para lo cual se trató **31** con una disolución de NaOMe en DMSO y MeOH a 100 °C (Esquema 25), aislando **32** con un 65 % de rendimiento, y recuperando parte del material de partida sin reaccionar. Se intentó escalar esta reacción (0.8 mmol y 1.2 mmol) obteniendo mezclas de reacción difíciles de separar y un descenso en el rendimiento, por lo que esta reacción se llevó a cabo a una escala de 0.3 mmol.

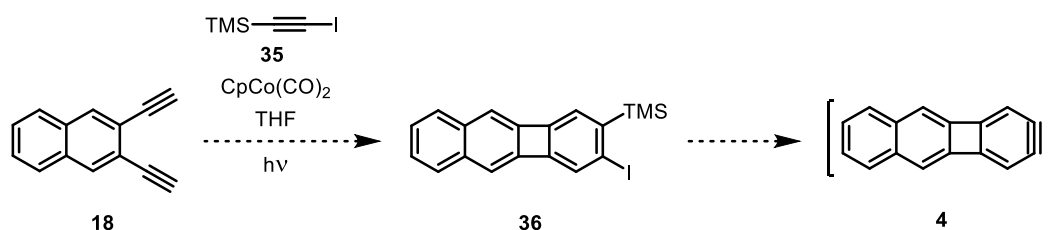
Esquema 25. Sustitución nucleófila aromática para obtener el 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (**32**)

La desmetilación de **32** mediante tratamiento con BBr_3 a baja temperatura condujo a la formación de un producto más polar que se identificó como el bromofenol **33**, que demostró ser inestable y que se utilizó en el siguiente paso sin purificación previa. Así, el tratamiento del crudo de la reacción anterior con hexametildisilazano condujo, de manera cuantitativa, al silileter esperado **34**, que se disolvió en THF anhidro y se trató secuencialmente con *n*-BuLi y anhídrido triflico, para proporcionar el triflato deseado **16** con un rendimiento global del 55 % desde el 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (**32**). Este rendimiento puede considerarse muy satisfactorio ya que implica tres reacciones y el manejo de productos intermedios inestables. A pesar de ser una ruta sintética con más pasos que la anterior, esta si es reproducible y nos permitió obtener de manera razonablemente satisfactoria el precursor de arino deseado.

Esquema 26. Síntesis del precursor de arino **16** a partir del 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (**32**).

3.1.2.3. Síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (**16**): Aproximación 3

Observando los resultados obtenidos hasta este momento se planteó el desarrollo de una ruta más directa para la síntesis de un precursor del arino **4**, basada en la construcción del sistema de benzo[*b*]bifenileno mediante reacción [2+2+2] del 2,3-dietilnftaleno con un alquino externo asimétricamente sustituido, que incorporase un grupo TMS y un grupo susceptible de ser (o de transformarse de manera sencilla) en un buen grupo saliente. Se realizó un primer intento con el alquino **35**, cuya cicloadición [2+2+2] con el diino **18** bajo catálisis de Co(I) conduciría al 2-(trimetilsilil)-3-yodobenzo[*b*]bifenileno (**36**), que podría ser utilizado como precursor para la generación del arino **4** (Esquema 27).

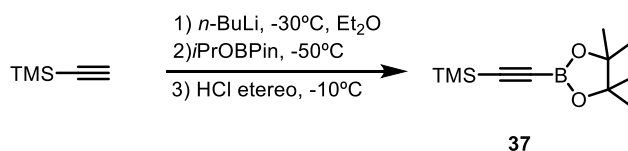


Esquema 27. Reacción entre el dieno **18** y el yodoetniltrimetilsilano.

Desafortunadamente, la irradiación de la mezcla de reacción, requerida para la generación de la especie catalítica activa, provoca la descomposición del yodoalquino, lo cual se refleja en el cambio de color de la mezcla de reacción. Además, se recupera casi por completo el dieno **18**.

Una segunda alternativa para acortar la ruta de síntesis del precursor de arino **4**, consistiría en la cicloadición [2+2+2] de **18** con un alquino externo que presentase un grupo borato como uno de sus sustituyentes. Este grupo debería ser un grupo voluminoso para evitar la homotrimerización además de ser un grupo que resistiese las propias condiciones de reacción. Se pensó en el trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etnil)silano (**37**) como alquino externo que ya había participado en reacción de tipo [2+2+2] catalizadas por Co(I).¹⁶²

La síntesis del alquino **37** fue descrita por Harrity y colaboradores¹⁶³ siguiendo el procedimiento descrito en el Esquema 28. Sin embargo, la reacción no resultó reproducible en nuestras manos, por lo que se adquirió el producto comercial



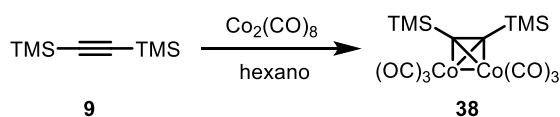
Esquema 28. Síntesis descrita para el compuesto **37**.

Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre el comportamiento de este alquino con catalizadores de Co, así se ensayó la formación de un complejo entre el alquino **9** y el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Debido al elevado coste de este borato, primero se probó la generación del complejo con BTMSA.¹⁶⁴ Se preparó bajo atmósfera de argón una disolución de BTMSA y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en hexano, que nos proporcionó el complejo **38** con un 90 % (Esquema 29)

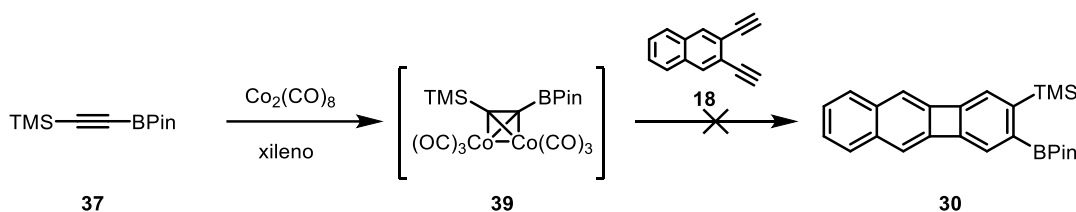
¹⁶² Gandon, V.; Leca, D.; Aechtner, T.; Vollhardt, K. P. C.; Malacria, M.; Aubert, C.; *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3405.

¹⁶³ Harker, W.R.R.; Delaney, P. M.; Simms, M.; Tozer, M. J.; Harrity, J.P.A. *Tetrahedron*, **69**, **2013**, 1546.

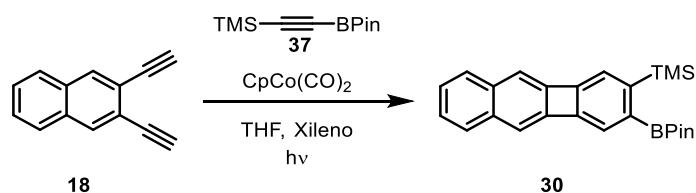
¹⁶⁴ Pannell, K. H.; Crawford, G. M.; *J. Coord. Chem.* **1973**, 2, 251.

Esquema 29. Formación del complejo **38**.

Una vez se comprobó la formación del complejo del BTMSA, se pasó al ensayo con el alquino **37**. La generación de este complejo la describió Corinne Aubert en el año 2004,¹⁶² quien especificó la elevada inestabilidad que estos complejos presentaban a la luz. Así, se preparó una disolución del alquinilborato **37** en xileno en ausencia de luz y se añadió el catalizador de cobalto. Transcurridas 4 horas se introdujo el diino y se calentó a reflujo. Desafortunadamente esta reacción no nos condujo al producto deseado **30** observando únicamente que los reactivos de partida se descomponen.

Esquema 30. Prueba síntesis del compuesto **30** a partir del complejo **39** y el diino **18**.

Se decidió entonces ensayar la cicloadición [2+2+2] catalizada por $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ con el alquino **37** libre, en condiciones similares a las llevadas a cabo cuando se usa BTMSA como alquino externo. En este caso, de nuevo la reacción se llevó a cabo mediante la adición lenta, de una disolución del diino **18** y el catalizador en xileno y THF sobre un matraz que contenía una disolución de alquinilborato en xileno, y se irradió el matraz de reacción con la lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50 % situada a 5-6 cm del matraz (Esquema 31).

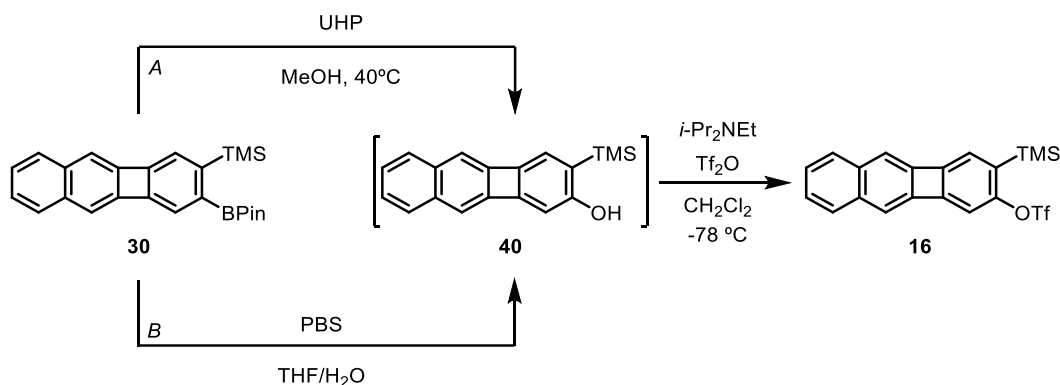
Esquema 31. Cicloadición [2+2+2] entre el diino **18** y el alquilborato **37**

Debido a que en este caso el alquino externo no se recupera, se realizó un primer intento de la reacción utilizando un equivalente del alquinilborato, obteniendo el producto **30** con un modesto 3 % de rendimiento y recuperando un 30 % del diino **18**. El rendimiento mejoró sustancialmente al aumentar la proporción de alquino hasta 4 equivalentes,

¹⁶² Gandon, V.; Leca, D.; Aechtner, T.; Vollhardt, K. P. C.; Malacria, M.; Aubert, C.; *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3405.

consiguiendo así aislar el producto **30** con un rendimiento del 40 %. Este compuesto se caracterizó mediante RMN y espectrometría de masas. En el espectro de protón se observan dos singletes muy característicos a 1.35 y 0.34 ppm que integran por 12 y 9 H, correspondientes al grupo BPin y al grupo TMS, respectivamente.

Una vez obtenido el producto **30**, se estudió su conversión en alcohol y posterior trifilación con anhídrido trifílico. Para ello se usaron dos agentes oxidantes distintos, el complejo de peróxido de hidrógeno con urea¹⁶⁵ y el perborato de sodio.¹⁶⁶ En el ensayo realizado con peróxido de urea la reacción se llevó a cabo en MeOH a 40 °C y se siguió por cromatografía en capa fina, observando que tras 16 h de reacción se ha consumido la sustancia de partida (Esquema 32, A). Se elaboró la reacción y una vez evaporado el disolvente bajo presión reducida se procedió al tratamiento secuencial con amina y con anhídrido trifílico a baja temperatura, lo que permitió aislar el producto objetivo **16** con un 31 % de rendimiento.



Esquema 32. Oxidación y trifilación del compuesto **30**

Sabiendo que el intermedio fenólico no es muy estable se pensó en otras condiciones de oxidación que no requiriesen calentamiento. Se decidió probar con perborato de sodio, así sobre una disolución de perborato sódico en agua se añadió el compuesto **30** disuelto en THF (Esquema 32, B), nuevamente se siguió mediante cromatografía en capa fina, observando que trascurrida una hora el material de partida se había consumido por completo y se veía un único producto más polar, que se identifica con el fenol **40**, cuya trifilación condujo al precursor de benzo[*b*]bifenilino **16** con un rendimiento del 68%.

En resumen, en este apartado se han descrito tres aproximaciones para la síntesis del triflato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (**16**), la primera de las cuales, análoga a la utilizada para la síntesis del precursor del bifenilino, resultó escasamente reproducible

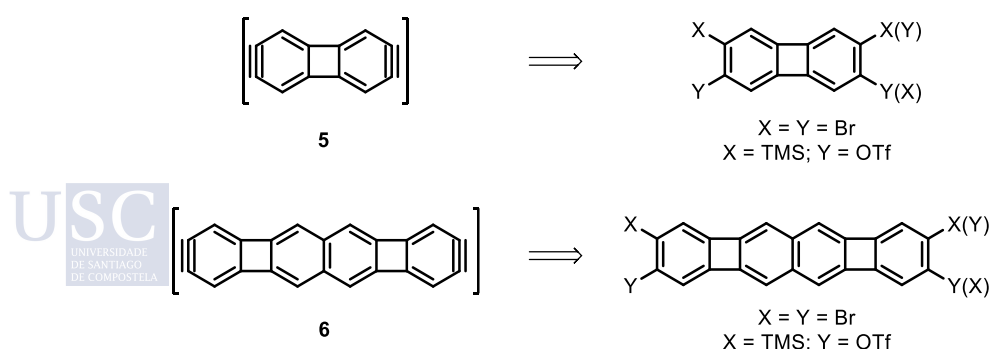
¹⁶⁵ Gupta, S.; Chaudhary, P.; Srivastava, V.; Kandasamy, J. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2506.

¹⁶⁶ Kabalka, G. W.; Shoup, T.M.; Goudgaon, N.M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1483.

debido, sobre todo, a las dificultades encontradas en las reacciones de borilación en la posición 2 del sistema de benzo[*b*]bifenileno. Las otras dos aproximaciones permitieron obtener el compuesto **16** de forma satisfactoria, siendo más conveniente la tercera aproximación, ya que implica menos etapas de síntesis desde sustancias comerciales (tres etapas, frente a seis etapas en la aproximación 2), y un rendimiento global ligeramente superior (27,2% frente a 20,7%).

3.1.3. Síntesis de precursores del 2,3,6,7-tetradeshidrobifenileno (**5**) y del 2,3,8,9-tetradeshidrobifenileno[2,3-*b*]bifenileno.

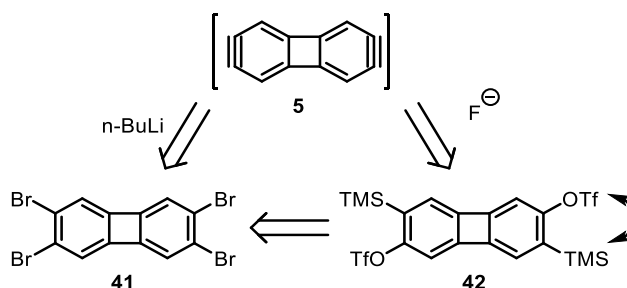
Entre los objetivos más ambiciosos de esta Tesis Doctoral se planteó iniciar un estudio sobre la utilidad de HPCs con anillos de ciclobutadieno como cables moleculares, lo que requeriría la construcción de híbridos dador-aceptor en los que las unidades electroactivas estarían unidas a través de sistemas policíclicos, más o menos extensos, de tipo CBD-oligoaceno. Para abordar la síntesis de estos sistemas modelo mediante química de arinos, sería necesario contar con “bloques” de construcción de tipo bisarino como piezas centrales de estos híbridos dador-aceptor. En base a este planteamiento, nos propusimos acceder a precursores adecuados de los bisarinos **5** y **6** (Esquema 33). Aunque en la bibliografía no se han descrito bisarinos derivados de fenilenos, de acuerdo con la experiencia previa del grupo de investigación asumimos que los precursores de tipo Kobayashi [bistriflatos de bis(trimetilsilil)arilo] serían idóneos como equivalentes sintéticos de estas especies reactivas para participar en distintas reacciones de cicloadición y, en particular, para propiciar la generación selectiva y secuencial de una o dos insaturaciones arínicas. Sin embargo, en base a antecedentes presentados en esta misma Tesis Doctoral (sección 3.1.1), compuestos *a priori* más accesibles como los correspondientes tetrabromoarenos, podrían ser también precursores adecuados para su utilización en reacciones sencillas y de probada eficacia, como las reacciones de atrapado con furano.



Esquema 33. Posibles precursores de los bisarinos **5** y **6**

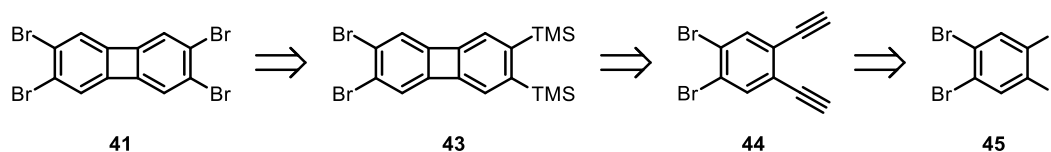
3.1.3.1. Aproximación a la síntesis de precursores de bisbifenilino 5.

Como se indica en el Esquema 34 tanto el 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (**41**) como los bistriflatos **42** podrían ser precursores adecuados del 2,3,6,7-tetradeshidrobifenileno (**5**). Además, los bistriflatos **42** podrían ser accesibles a partir de **41**, a través de transformaciones similares a las descritas en la aproximación 2 del apartado 3.1.2 (Esquema 24).



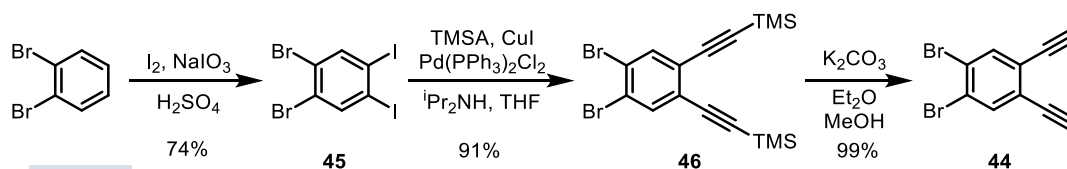
Esquema 34. Esquema retrosintético para la síntesis del bisbifenilino **5**.

En base a este planteamiento, abordamos la síntesis de **41** a través de una ruta basada en el análisis retrosintético que se muestra en el Esquema 35.



Esquema 35 Análisis retrosintético para la síntesis de 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (**41**)

Comenzamos con la diyodación del *o*-dibromobenceno, descrita en bibliografía.¹⁶⁷ Se trata de una yodación oxidativa de un areno desactivado que en nuestro caso permitió obtener el 1,2-dibromo-4,5-diyodobenceno (**45**). El doble acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira de **45** con TMSA,¹⁶⁸ proporcionó el producto de diacoplamiento **46** de forma eficaz. Este se sometió a condiciones de desililación en medio básico, obteniéndose el diino **44**¹⁶⁹ de manera cuantitativa (Esquema 36).



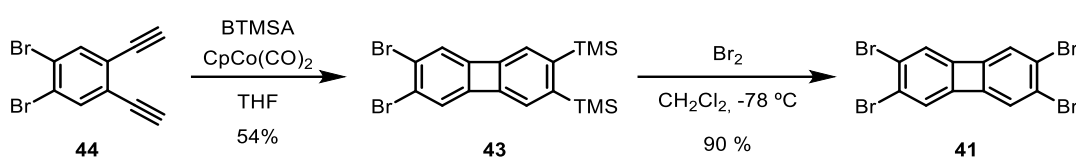
Esquema 36. Síntesis del 1,2-dibromo-4,5-dietinilbenceno (**44**)

¹⁶⁷ Jurícek, M.; Kouwer, P. H. J.; Reháč, J.; Sly, J.; Rowan, A. E.; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 21.

¹⁶⁸ Marsden, J. A.; Miller, J. J.; Shirtcliff, L. D.; Haley, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464.

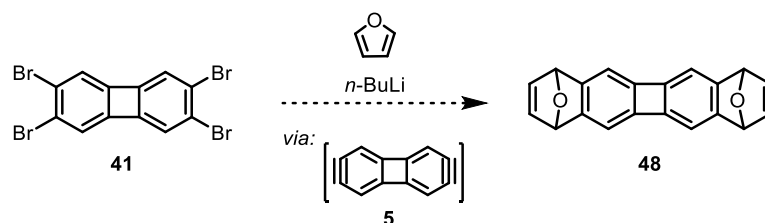
¹⁶⁹ Wang, S.; Cheng, K.; Fu, J.; Cheng, Y.; Chan, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16661.

La cicloadición [2+2+2] con BTMSA catalizada por Co(I) en las condiciones de reacción habituales proporcionó el 6,7-dibromo-2,3-bis(trimetilsilil)bifenileno (**43**) con un 54 % de rendimiento (Esquema 37). A continuación, se procedió a la dibromación del compuesto **42**, para lo que se emplearon condiciones similares a las utilizadas anteriormente para la dibromación del benzo[*b*]bifenileno. Así, se añadió lentamente una disolución de Br₂ en CH₂Cl₂ sobre una disolución del dibromobifenileno **43** en CH₂Cl₂ enfriada a -78 °C, obteniendo el producto tetrabromado **41**, con un rendimiento del 90 %. Cabe destacar que la optimización de esta reacción requirió cierto esfuerzo experimental, para evitar la formación del derivado tribromado (2,3,6-tribromobifenileno) como producto de reacción mayoritario.



Esquema 37. Reacción de cicloadición entre el diino **44** y el BTMSA y posterior bromación.

Teniendo en cuenta el magnífico resultado que se había obtenido en la generación y captura del 2,3-dideshidrobifenileno (**1**) partiendo del 2,3-dibromobifenileno (**3**) (apartado 3.1.1) se decidió ensayar condiciones similares con el 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (**41**) buscando la generación del bisarino y su atrapado con furano, mediante una doble cicloadición de Diels-Alder.



Esquema 38. Pruebas de generación y captura del bisarino **5**.

En primer lugar, se utilizaron condiciones similares a las descritas en el apartado 3.1.1 para el arino **1**, y así, sobre una disolución del compuesto tetrabromado **41** en tolueno a -18 °C se añadieron 2 equivalentes de *n*-BuLi, obteniendo mezclas de reacción complejas en las que no se identificó la presencia del producto esperado. Teniendo en cuenta que el material de partida no es muy soluble en tolueno, se llevó a cabo la reacción en THF, obteniendo una mezcla de reacción en la que el componente mayoritario era el material de partida sin reaccionar, pero en la que se detecta la formación del bisendóxido **48** por análisis mediante espectrometría de masas. La monitorización de la reacción mediante cromatografía en capa fina y la adición de sucesivas porciones de *n*-BuLi, en un intento de consumir totalmente la sustancia de

partida, permitió mejorar el rendimiento en la obtención del bisaducto **48**, hasta un 40% de producto aislado. Este producto se pudo identificar mediante resonancia magnética de protón donde se observan tres señales debido a la simetría molecular, una de ellas un singlete a un desplazamiento químico de 5.52 ppm, típico de los H en cabeza de puente del endóxido (Figura 37).

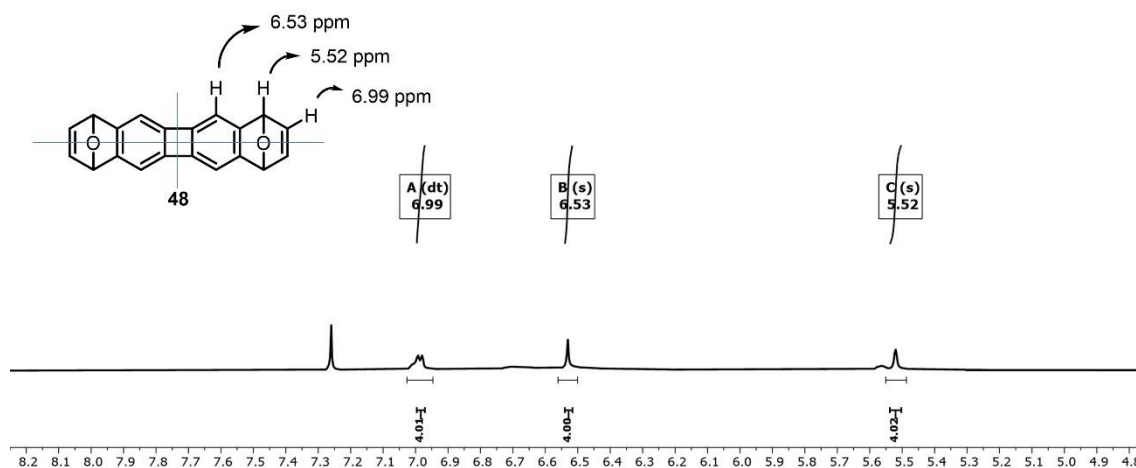


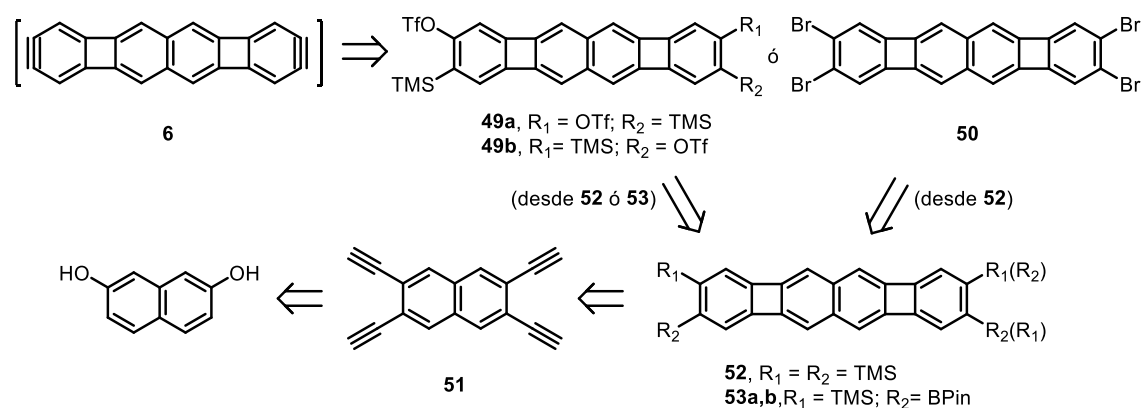
Figura 37. ^1H -RMN del bisendóxido **48**

Con los datos obtenidos podemos concluir que se consiguió la captura del bisarino **5**, formalmente generado a partir del tetrabromobifenileno **41**, mediante dos cicloadiciones [4+2] con furano que ocurren, probablemente, de forma sucesiva. Aunque la reacción no fue tan eficaz como cabría esperar en base a los antecedentes en la generación de **1**, el resultado es relevante ya que supone el primer ejemplo del uso de un equivalente sintético de un bisarino derivado de un compuesto con bifenileno en su estructura. En cuanto a la posibilidad de utilizar un precursor de tipo Kobayashi **42** (ver Esquema 34) para la generación del arino **5**, cabe indicar que el estudio se encargó como proyecto de fin máster a un estudiante del grupo y está pendiente de finalización.

3.1.3.2. Aproximación a la síntesis de precursores del 2,3,8,9-tetradeshidrobifenileno[2,3-*b*]bifenileno (**6**).

El objetivo más ambicioso de este primer apartado de la Tesis se dirigió a la obtención de un precursor adecuado del bisarino policíclico **6**, especie que resultaría de gran interés tanto para la obtención de CBD-oligoacenos de cadena larga, como para la construcción de híbridos dador-aceptor unidos mediante “puentes” de tipo CBD-

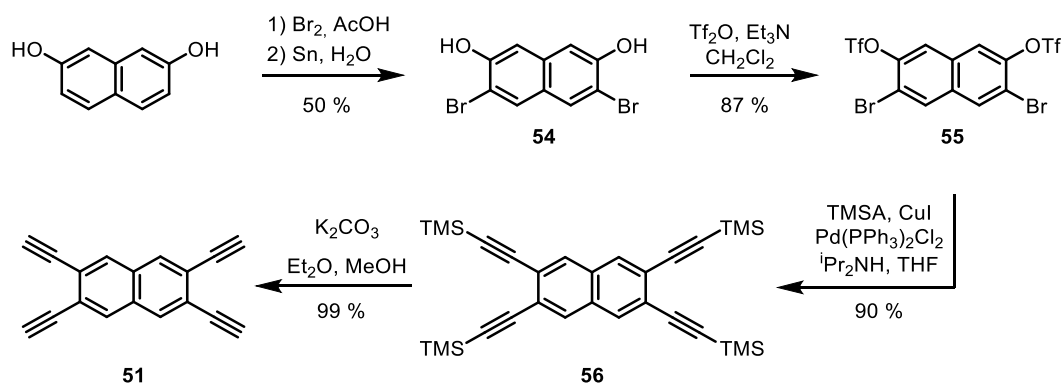
oligoaceno. En relación con este segundo objetivo de futuro, y teniendo en cuenta la conveniencia que representaría para el proyecto la posibilidad de controlar la generación selectiva y secuencial de cada una de las insaturaciones arínicas, elegimos como objetivos sintéticos prioritarios los bistriflatos **49a,b**, aunque sin descartar la utilización del precursor tetrabromado **50**. Para la preparación de estos posibles precursores planteamos el análisis retrosintético que se muestra en el Esquema 39. De acuerdo con la experiencia adquirida en la síntesis del precursor de arino **4** (ver apartado 3.1.2), planteamos dos posibilidades para la construcción del nuevo sistema policíclico con dos unidades de benzobifenileno, ambas basadas en una doble cicloadición [2+2+2] catalizada por Co(I) del 2,3,6,7-tetraetilnaftaleno **51** con un alquino externo: la utilización de BTMSA conduciría al compuesto **52**,¹⁷⁰ que podría dar acceso tanto a los compuestos **49** como a **50**, mientras que la reacción de **51** con el alquinioboronato **37** daría lugar a la obtención de los compuestos **53a,b**, intermedios avanzados para la obtención de los triflatos **49a,b** (Esquema 39).



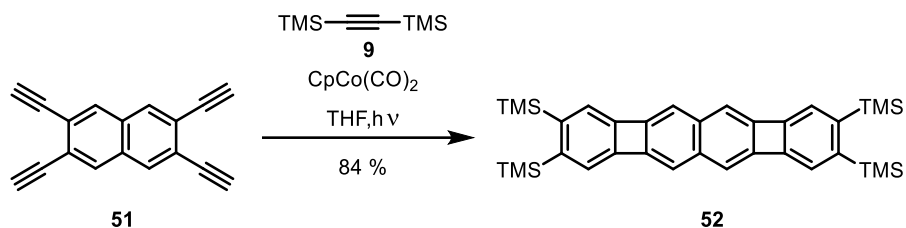
Esquema 39. Esquema retrosintético para la obtención de precursores del bisarino **6**.

La síntesis comenzó con la dibromación del 2,7-naftodiol comercial, por reacción con Br_2 en ácido acético glacial, seguido de tratamiento con estaño en exceso para eliminar la polibromación, lo que permitió aislar el 3,6-dibromo-2,7-naftodiol (**54**) con un 50 % de rendimiento. El tratamiento de **54** con trietilamina y anhídrido tríflico proporcionó el producto **55** con un excelente rendimiento del 87 %. Se estudió a continuación el acoplamiento de Sonogashira de **55** con exceso de TMSA, que condujo al 2,3,6,7-tetrakis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (**56**), producto del cuádruple acoplamiento cruzado catalizado por Pd(0), con un extraordinario 90 % de rendimiento. La desililación de los alquinos por tratamiento con carbonato potásico, permitió aislar el tetraetilnaftaleno **51** de manera cuantitativa (Esquema 40).

¹⁷⁰ Helson, V. H. E.; Vollhardt, K. P. C.; Yang Z.; *Angew. Chem*, **1985**, 97,121.

Esquema 40. Síntesis del 2,3,6,7-tetraetnilnaftaleno (**51**)

En una primera aproximación para la síntesis de los precursores de **6**, el tetraíno **51** se sometió a reacción con BTMSA bajo catálisis de cobalto, en las condiciones de Vollhardt, proporcionando el producto de la doble cicloadición [2+2+2] **52** con un 84 % de rendimiento, resultado que mejora notablemente el descrito en la bibliografía¹⁷⁰ (Esquema 41). Con esta reacción se culminó la construcción eficaz de un primer bifenileno[2,3-*b*]bifenileno sustituido en las posiciones 2, 3, 8 y 9, patrón de funcionalización necesario para acceder a precursores del arino **6**.

Esquema 41. Síntesis del bifenileno [2,3-*b*]bifenileno **52**.

A continuación se estudiaron las reacciones de bromodesililación de **52**, en la búsqueda de condiciones que permitieran llevar a cabo la dibromación selectiva en posiciones 3,8- o 3,9-, en ruta hacia los triflatos **49**, o la tetrabromodesililación para obtener **50**. Para ello se ensayaron diversas condiciones de reacción con bromo molecular en distintas proporciones, utilizando como disolventes CCl₄ o CH₂Cl₂, y a diferentes temperaturas. El análisis de los crudos de reacción por espectrometría de masas y por ¹H RMN, permitió detectar la formación de mezclas inseparables de productos de di-, tri- y tetrabromación (Figura 38). Aunque no se consiguió determinar de forma inequívoca la posición de los bromos, sí se identificó la presencia de productos de bromación en posiciones diferentes a las deseadas.

¹⁷⁰ Helson, V. H. E.; Vollhardt, K. P. C.; Yang Z.; *Angew. Chem*, **1985**, 97,121.

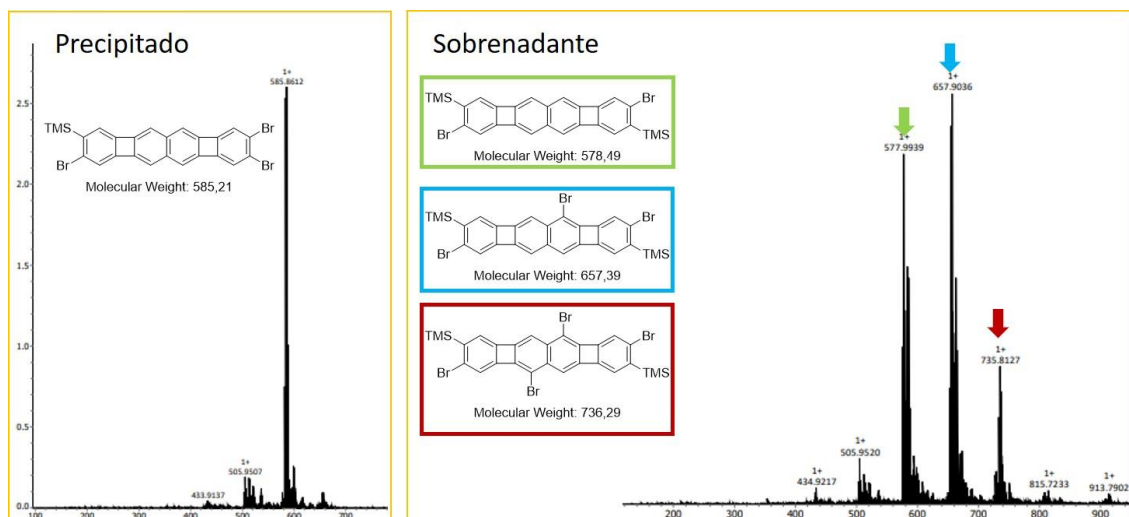
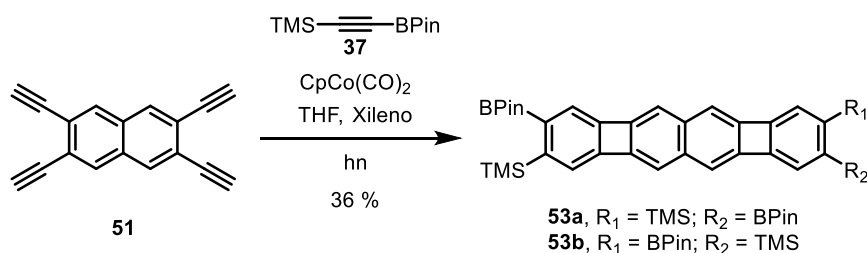


Figura 38. Espectros de APCI de un crudo de reacción, representativo de las mezclas de productos obtenidos en las reacciones de bromación.

Ante las dificultades asociadas a la ruta de síntesis a través del compuesto **52**, procedimos a estudiar la reacción del tetraino **51** con el alquínilboronato **37** (Esquema 42), en condiciones similares a las utilizadas en la aproximación 3, descrita en el apartado 3.1.2.



Esquema 42. Doble cicloadición [2+2+2] entre el tetraeno **51** y el alquínilboronato **37**

De esta forma se consiguió aislar la mezcla de isómeros **53a** y **53b** en proporción 1:1 y con un rendimiento global del 36 %. Este resultado puede considerarse muy satisfactorio, teniendo en cuenta el notable aumento de la complejidad estructural que implica la transformación, con la formación de seis enlaces carbono-carbono y la construcción de dos anillos de ciclobutadieno en una única etapa, y que además representa un rendimiento aproximado del 60 % en cada una de las dos reacciones de cicloadición [2+2+2] que se producen.

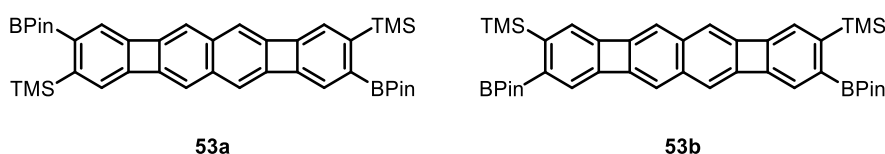
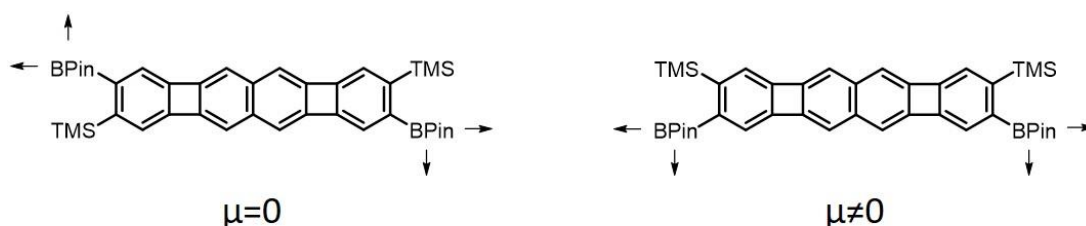
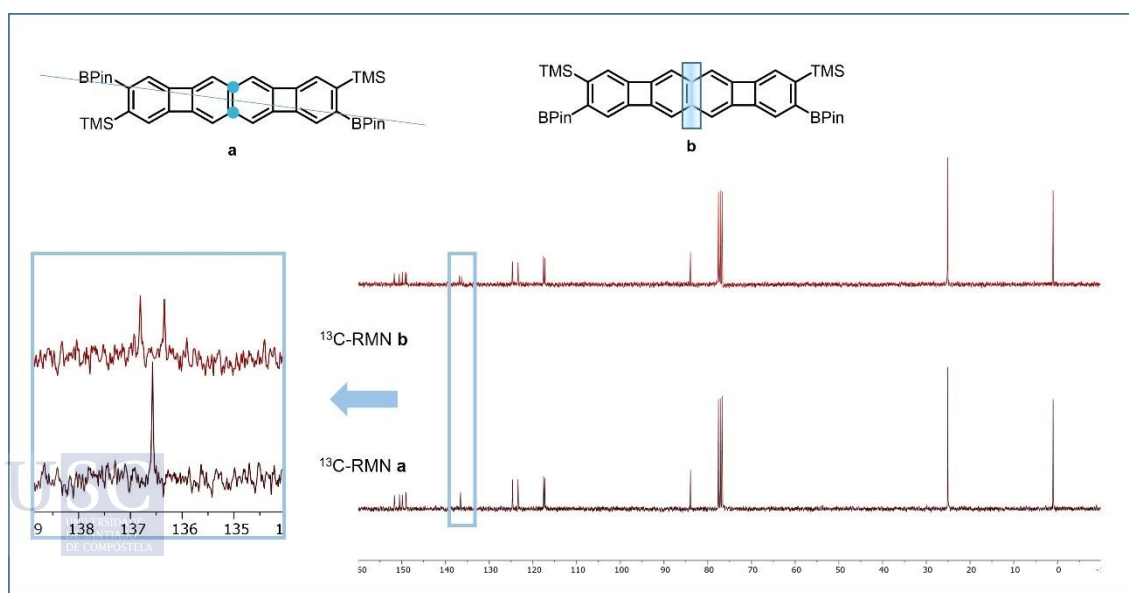


Figura 39. Isómeros obtenidos en la reacción de la doble cicloadición [2+2+2] de **51** con **37**

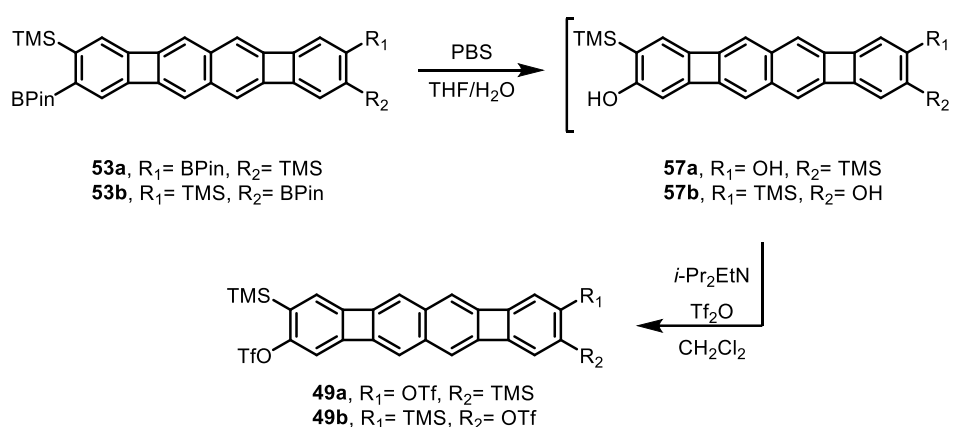
Los dos isómeros formados pudieron separarse de manera sencilla mediante cromatografía en columna. Teniendo en cuenta la polaridad esperada para estos compuestos se realizó una primera asignación, el producto **53a** correspondería con el primero en eluir de la columna cromatográfica ya que su momento dipolar total sería menor, mientras que el producto **53b** presentaría un momento dipolar mayor ($\mu \neq 0$) por lo que quedaría más retenido en la cromatografía en columna (Figura 40).

Figura 40. Representación de los momentos dipolares de los isómeros **53a** y **53b**.

Se procedió entonces con el análisis mediante RMN, ambos productos presentaron un espectro de protón idéntico, el obtenido de ^{13}C RMN mostró diferencias. El compuesto **53a** presenta un eje de simetría C_2 , lo que provoca la equivalencia de los carbonos centrales del núcleo de naftaleno, mientras que el compuesto **53b** tendría un plano de simetría por lo que esos carbonos no serían equivalentes y se verían dos señales de carbono (Figura 41). Esta asignación concuerda con la realizada inicialmente en base a la polaridad.

Figura 41. Espectro de ^{13}C RMN de los compuestos **53a** y **53b**

Una vez que dispusimos de los isómeros **53a** y **53b** aislados y adecuadamente identificados, se trataron por separado para su transformación en los precursores del arino **6**. Se procedió a su oxidación con perborato sódico, el cual ya nos había proporcionado resultados satisfactorios anteriormente con sustratos similares. Se monitorizaron las reacciones mediante cromatografía en capa fina, comprobando en ambos casos que transcurrida una hora no quedaban materiales de partida. Los crudos obtenidos tras la elaboración de cada una de las reacciones por separado, que contenían los bisfenoles **57a** y **57b**, respectivamente, se disolvieron en CH_2Cl_2 y se trataron con diisopropilamina y anhídrido trifílico para obtener los productos **49a** y **49b** en rendimientos del 19 y del 47 % respectivamente (Esquema 43).



Esquema 43. Síntesis de **49a** y **49b**, potenciales precursores del bisarino **6**.

Estos productos se caracterizaron en base a experimentos de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{13}C , así como por espectrometría de masas. En ^1H RMN observamos en ambos productos cuatro singletes aromáticos y un singlete a 0.34 ppm perteneciente al grupo TMS, además de la desaparición del singlete a 1.34 ppm asociado a los metilos del grupo BPIn. Todos los datos concuerdan con los esperados para las estructuras de los triflatos **49**.

Ante la marcada diferencia de rendimiento en la obtención de **49a** y **49b**, llevamos a cabo un análisis detenido de la transformación observando, por una parte, la esperada inestabilidad de los alcoholes **57a,b** y por otra parte, que la oxidación de **53a** (tanto con PBS como con H_2O_2) era mucho menos eficaz que la del isómero **53b**. Cabe destacar también que cuando la transformación se lleva a cabo con la mezcla de isómeros **53a** y **53b**, obtenida en la reacción descrita en el Esquema 42, el rendimiento en la obtención de los isómeros **49a** y **49b** es significativamente menor.

Se realizaron diversas pruebas de ambos isómeros concluyendo que no son productos muy estables y que los alcoholes **57a,b** tienen una alta tendencia a la pérdida de los

grupos TMS al tratarlos con amina y anhídrido trifílico, lo que dificulta la reproducibilidad de los rendimientos obtenidos. Así llegaron a identificarse como subproductos de reacción los debidos a la pérdida de uno de los grupos trimetilsililo (**58a** y **58b**) o de los dos (**59a** y **59b**) (Figura 42), presentando mayor inestabilidad los isómeros **a** que los **b**

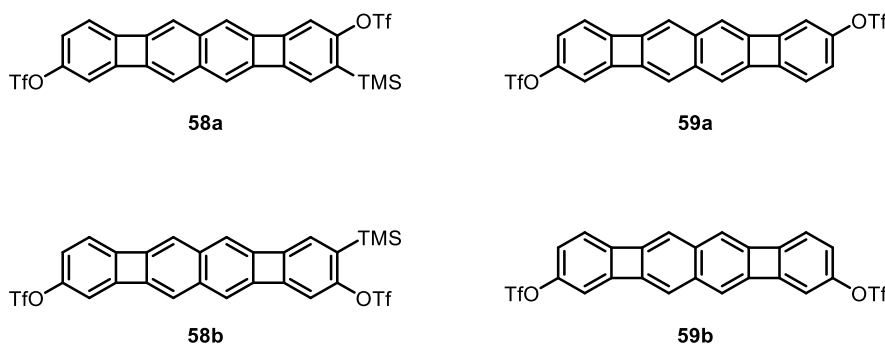


Figura 42. Subproductos obtenidos en la síntesis de los precursores del bisarino **6**.

En resumen, en este apartado se ha conseguido la síntesis de los bistriflatos de *o*-(trimetilsilil)arino **49a** y **49b**, potenciales precursores del bisarino **6**. Aunque en la síntesis se produjeron diversas dificultades y es una aproximación preliminar que necesita optimización, se explorará la participación de estos precursores del bisarino en la construcción de sistemas policíclicos conjugados de interés con anillos de cuatro miembros.

3.2. Estudio de reacciones sobre superficie de tetraetnilnaftalenos sililados y de derivados bromados de bifenileno.

El reciente desarrollo de las microscopías AFM y STM ha proporcionado herramientas muy poderosas para el estudio de moléculas con resolución atómica y para la construcción de nanoestructuras perfectamente definidas. En este sentido, la implementación sobre superficies metálicas de reacciones tradicionalmente realizadas en disolución, constituye un área de gran actividad y potencial. Entre las reacciones de mayor interés desarrolladas sobre superficies se encuentran los acoplamientos carbono-carbono,¹⁷¹ entre los que se encuentran acoplamientos entre haloarenos, tipo Ullmann, o los acoplamientos de alquinos terminales de tipo Sonogashira o Glaser.

Durante el curso de la realización de este trabajo de Tesis, surgió la posibilidad de contribuir al desarrollo de nuevos avances en este campo, mediante el estudio del comportamiento sobre superficie de algunas de las familias de compuestos empleadas

¹⁷¹ Clair, S.; de Oteyza, D. G. *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 4717.

en el trabajo descrito en la sección anterior. Concretamente, se abordó el estudio de tetraalquiniinaftalenos en reacciones de metátesis de enlaces σ , y un estudio preliminar de las reacciones de acoplamiento sobre superficie de dibromo- y tetrabromobifenilenos.

3.2.1. Estudio de reacciones de metátesis de enlace σ de tetraetiniil-naftalenos sililados.

Los estudios de la primera parte de este apartado derivaron en una publicación, en la que mi contribución consistió en la síntesis de los compuestos **51** y **56** que se detallarán en las próximas páginas. Los datos del artículo publicado son los siguientes:

Autores: Xiangzhi Meng, Lacheng Liu, Fátima García, Berta Álvarez, Dolores Pérez, Hong-Ying Gao, Diego Peña, Harald Fuchs

Título: *Effect of central π -system in silylated-tetraynes on σ -bond metathesis at surfaces*

Revista: The Journal of Physical Chemistry C.

J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 6230-6235.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00519>

Como se ha mencionado, los acoplamientos de tipo Glaser¹⁷² entre alquinos terminales se encuentran entre las reacciones más útiles dentro del arsenal de química sobre superficie desarrollado en los últimos años. Teniendo en cuenta esto, derivados de tipo polietinil(areno) se revelan como potenciales precursores de polímeros unidimensionales y redes bidimensionales, mediante reacciones de acoplamiento de Glaser. Sin embargo, es conocido que algunos polietinilderivados, como el hexaetiniilbenceno, son inestables y no permiten su utilización en este tipo de estrategias. Recientemente Gao, Fuchs y col. obviaron esta dificultad, mostrando que estos alquinos podían ser generados sobre superficies de Ag(111) o de Au(111), por reacción entre los correspondientes trimetilsilil derivados y ácidos carboxílicos, mediante una reacción de metátesis de enlace σ .¹⁷³ Como muestra del potencial de esta estrategia observaron la formación de una estructura altamente ordenada del inherentemente inestable hexaetiniilbenceno, generado sobre superficie de Ag(111) a partir del hexakis[(trimetilsilil)etiniil]benceno¹⁷⁴.

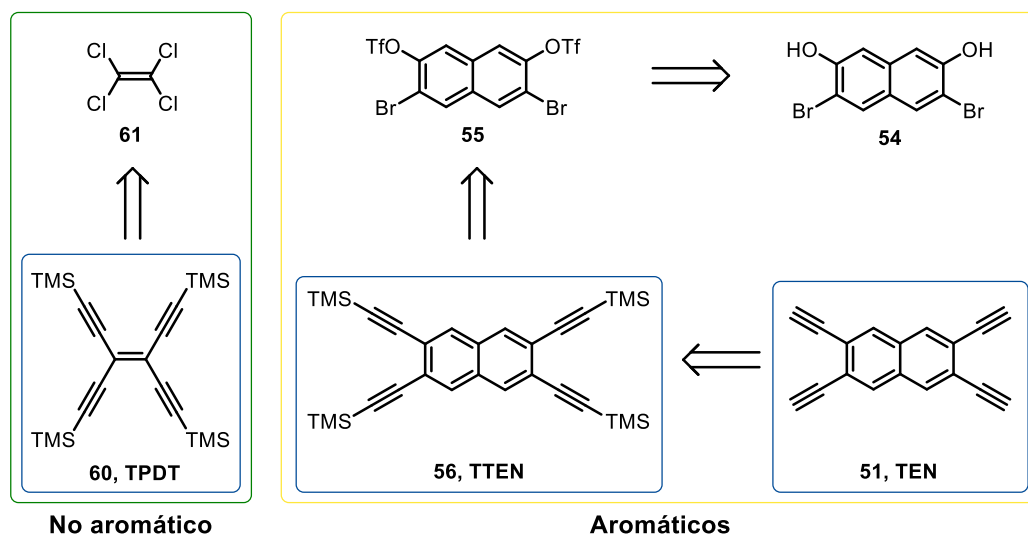
En este contexto, surgió la posibilidad de colaborar con este grupo para estudiar el efecto del núcleo π central de tetraínos aromáticos en el curso de la reacción de σ -

¹⁷² Gao, H.-Y.; Wagner, H.; Zhong, D.; Franke, J.-H.; Studer, A.; Fuchs, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4024.

¹⁷³ Gao, H.-Y.; Held, P. A.; Amirjalayer, S.; Liu, L.; Timmer, A.; Schirmer, B.; Arado, O. A.; Mönig, H.; Mück-Lichtenfeld, C.; Neugebauer, J.; Studer, A.; Fuchs, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7012.

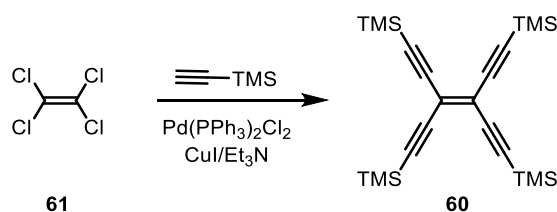
¹⁷⁴ Diercks, R.; Armstrong, J. C.; Boese, R.; Vollhardt, K. P.C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 268.

metátesis sobre superficie, utilizando como plataformas idóneas los tetraetiniinaftalenos **51** o **56**, cuya síntesis se describió en el apartado anterior. Así en colaboración con la Dra. Fátima García se prepararon los tetraínos **51**, **56** y **60**, donde el compuesto **60** (TPDT) serviría para medir el efecto del núcleo no aromático, mientras los tetraínos **51** y **56** se emplearían para estudiar el efecto del núcleo aromático en la reacción (Esquema 44).



Esquema 44. Tetraínos que se estudiaron sobre superficie.

Los tetraínos de núcleo aromático **51** y **56** se sintetizaron en el contexto de esta Tesis, tal y como se detalló en el apartado anterior. La síntesis del compuesto **60** (TPDT), fue llevada a cabo por la Dra. Fátima García, partiendo del tetracloroeteno (**61**), sobre el que se aplicaron condiciones de Sonogashira en presencia de (trimetilsilil)acetileno, obteniendo el tetraíno **60** con un 5 % de rendimiento (Esquema 45).



Esquema 45. Síntesis del tetraíno **60**.

El estudio de estas moléculas sobre superficie¹⁷⁵ realizado por nuestros colaboradores mostró que la reacción de metátesis de enlaces σ entre tetraínos sililados y ácidos carboxílicos se ve afectada por el tipo de núcleo central al que se encuentran unidos los alquinos. Como ácido carboxílico se utilizó el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA).

¹⁷⁵ Meng, X.; Liu, L.; García, F.; Álvarez, B.; Pérez, D.; Gao, H.Y.; Peña, D.; Fuchs, H. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6230.

La prueba con **60** (TPDT) evidenció que la reacción ocurría de manera parcial, ya que en ningún caso se obtuvo el tetraíno totalmente desprotegido, detectándose únicamente el intercambio entre el protón y el grupo sililo en uno de los alquinos (Figura 43d). Para descartar la pérdida del grupo sililo por descomposición térmica nuestros colaboradores realizaron un experimento comparativo depositando el tetraíno en ausencia del ácido carboxílico, observando que el compuesto se mantenía intacto, hasta los 120 °C.

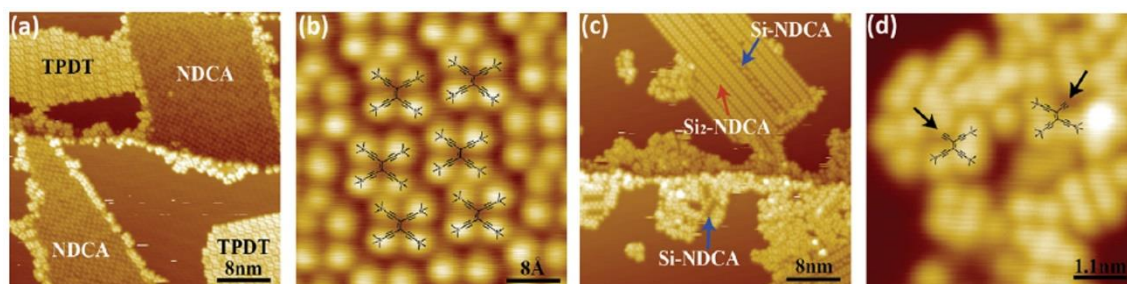


Figura 43. Metátesis de tipo σ del TPDT y NDCA en superficie de Ag(111). a y b) topografía STM antes de la reacción de metátesis. c y d) Imágenes STM después de dejar la muestra a t.a. durante 69h.

Aumentando la temperatura hasta 125 °C, la eficiencia de la reacción mejora, pero el producto parcialmente desililado se desorbe, observándose la disminución de la cobertura de la superficie de Ag(111).

La baja eficiencia de esta reacción se atribuyó a la escasa rigidez que presenta el compuesto TPDT, tras la pérdida de uno de los grupos TMS la molécula puede deformarse, lo que impide que la reacción de metátesis continúe con el resto de los grupos de trimetilsililo. Por el contrario, cuando se procedió a realizar el experimento con el tetraíno **56**, que presenta un núcleo de naftaleno, se comprobó que la reacción ocurre de manera eficiente y que el producto totalmente desililado **51** se mantiene sobre la superficie incluso a elevada temperatura. Cuando se realizó la adsorción del compuesto **56** en la superficie de Ag(111) se observaron dos zonas diferentes, una de ellas correspondía con el tetraíno **56** (TTEN, Figura 44b) y la otra con el producto de monodesililación de este compuesto (Figura 44c), que se produce por fragmentación térmica durante la evaporación a 115 °C. Después del *annealing* a temperatura ambiente quedó evidenciada la elevada eficacia de esta reacción en comparación con el compuesto que tiene como núcleo un alqueno. Aparecieron zonas altamente ordenadas, como se puede ver en la Figura 44d (cuadro azul). Como comprobación se depositó también el compuesto **51** (TEN) sintetizado en disolución, concluyendo que no existe diferencia entre el compuesto preparado en disolución y el obtenido sobre la superficie. Estas moléculas presentaron una gran estabilidad a elevadas temperatura. Así después de la reacción de metátesis se elevó la temperatura hasta 140 °C observándose la formación de estructuras desordenadas resultado del acoplamiento

tipo Glaser de algunas moléculas y también la ciclación de tipo Bergman en otros (Figura 44, cuadro amarillo).

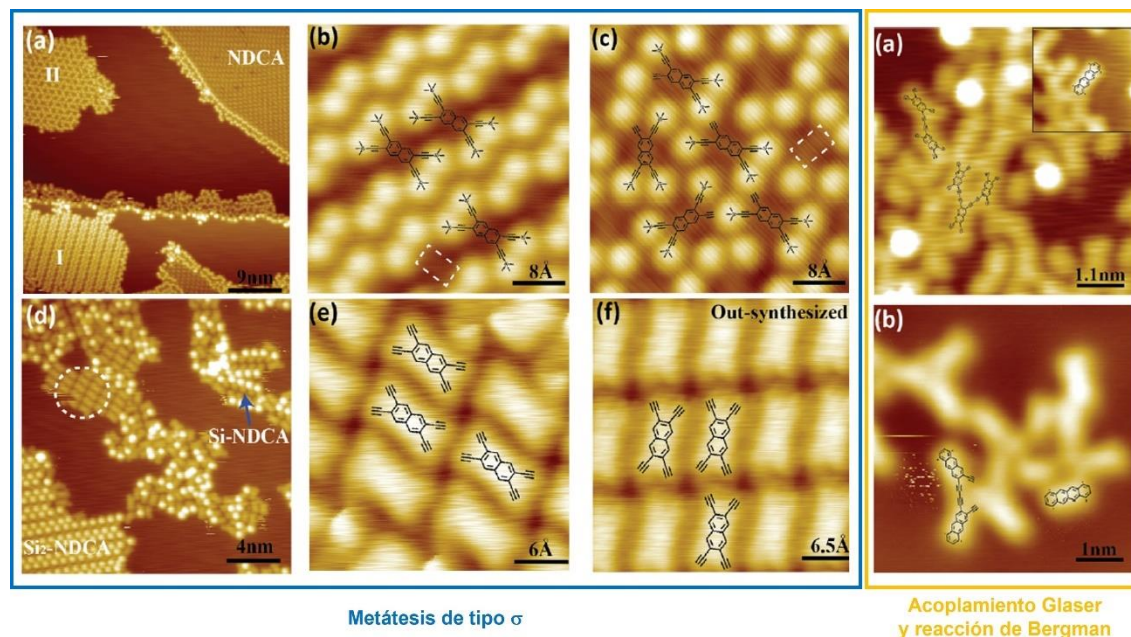


Figura 44. Cuadro azul: Metátesis de tipo σ del TTEN y NDCA sobre superficie de Ag(111). a) Topografía STM después de la deposición de TTEN y NDCA. b y c) ampliación de las zonas I y II. d) Imágenes STM después de dejar la muestra a t.a. durante 69h. e) Ampliación del círculo marcado en d. f) Imágenes STM de TTEN, sintetizado en disolución. Cuadro amarillo: Acoplamiento tipo Glaser y reacción de Bergman a elevada temperatura (140 °C, 30 min) a) TEN obtenido en superficie b) TEN sintetizado en disolución.

Se estudiaron estas reacciones sobre otras superficies metálicas como Cu(111) o Au(111). El comportamiento sobre Au(111) fue similar al de Ag(111), sin embargo la eficiencia en la metátesis a temperatura ambiente fue notablemente menor. Sobre la superficie de Cu(111) no se detectó la formación de los productos de la metátesis, incluso al aumentar la temperatura hasta 120 °C. Esta baja reactividad del Cu puede ser debida a la fuerte interacción que existe entre los alquinos y el metal lo que dificulta la movilidad molecular sobre superficie. La desprotonación del ácido sería otra posible razón para explicar este resultado.

En la Figura 45 se muestra de manera visual las conclusiones alcanzadas de este trabajo. La reacción de metátesis de tipo σ entre tetraínos y ácidos carboxílicos depende tanto del núcleo central de los tetraínos como de la superficie en la que se realiza dicha reacción. Se concluye que los núcleos aromáticos favorecen la reacción, posiblemente por la estabilidad en superficie frente a la molécula con el núcleo de alqueno, lo que ilustra la importancia del uso de sistemas π rígidos para alcanzar la metátesis tipo σ en superficie. A temperatura ambiente la superficie Ag(111) parece ser el mejor sustrato sobre el que obtener los productos deseados.

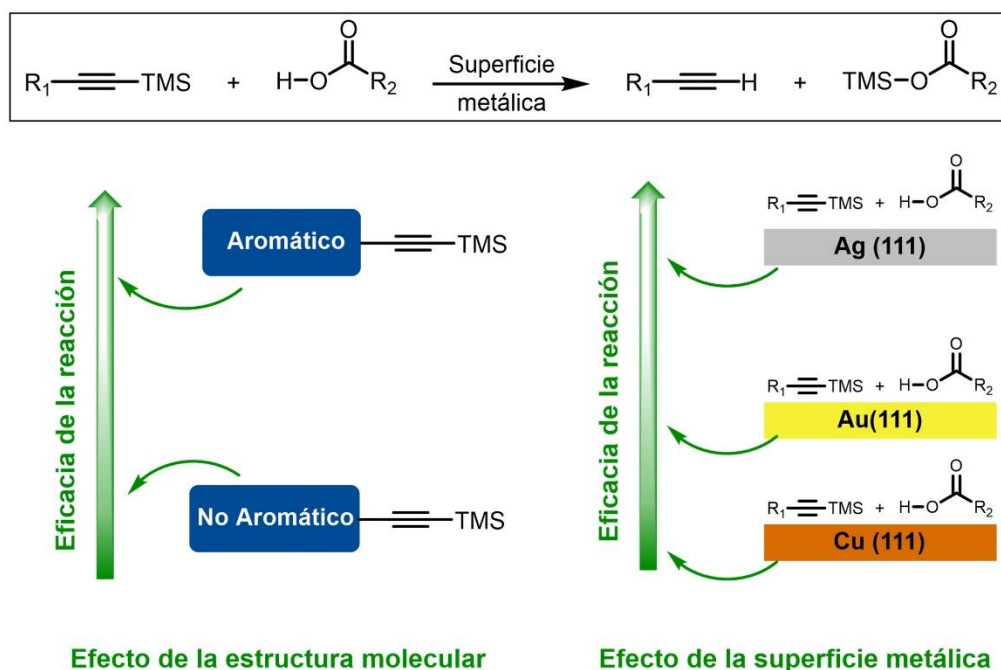
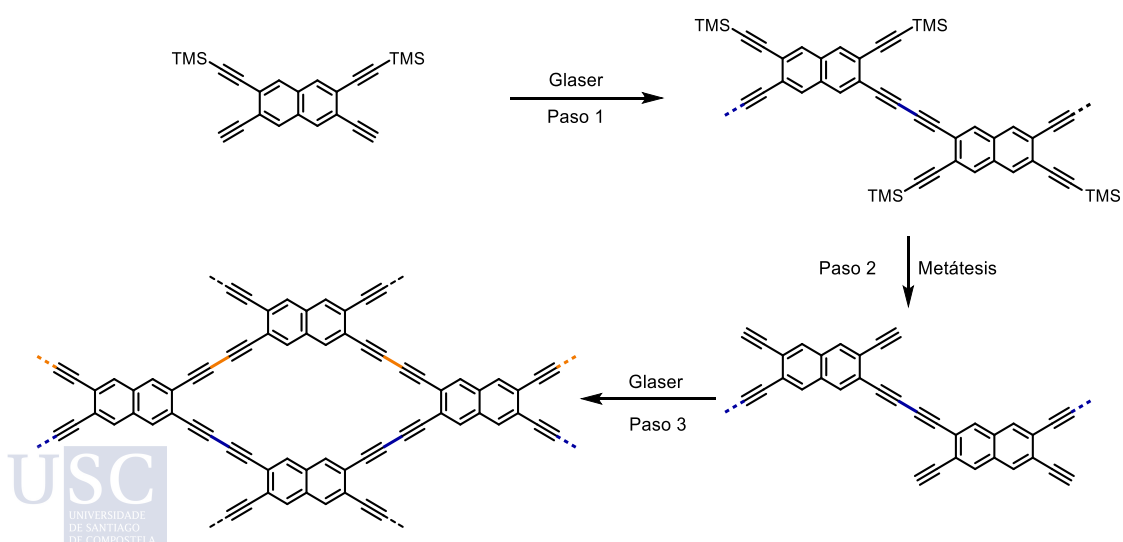


Figura 45. Resumen de la eficacia de la reacción de metátesis de tipo σ atendiendo al núcleo molecular de los tetraínos y al tipo de superficie utilizada.

Con el fin de obtener estructuras bidimensionales sobre superficie, se pensó en combinar los acoplamientos de tipo Glaser y las reacciones de metátesis de forma secuencial (esquema 37). De esta forma, en primer lugar, se produciría un acoplamiento de tipo Glaser entre los alquinos terminales, seguido de la metátesis de tipo σ entre los alquinos sililados y los ácidos carboxílicos para obtener estructuras 1D. Finalmente, reacciones de Glaser adicionales permitirían fusionar estas estructuras para obtener las redes bidimensionales (Esquema 46).



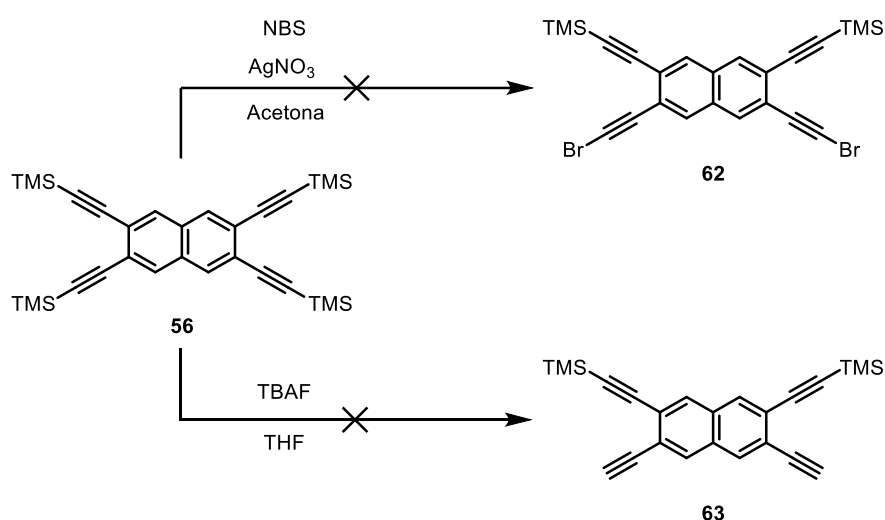
Esquema 46. Planteamiento inicial de la síntesis de redes bidimensionales de diinos en superficie.

Con este planteamiento en mente se centró el esfuerzo en la obtención de tetraínos con sustitución simétrica adecuados como el compuesto **63**, que permitiesen los

acoplamientos secuenciales sobre superficie. Por otro lado, teniendo en cuenta la eficiencia de las reacciones tipo Ullmann sobre superficie, se decidió explorar también la síntesis del derivado dibromado **62**.

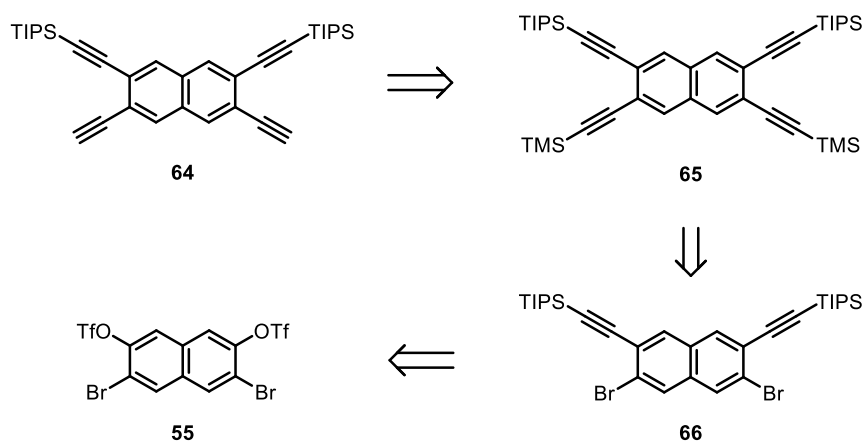
En primer lugar, y puesto que ya disponíamos de una ruta sintética para la obtención del tetraíno tetrasililado **56**, se intentó la sustitución selectiva de dos de los grupos TMS por Br, así como la desprotección de dos de los alquinos. Las pruebas de bromación fueron llevadas a cabo con NBS en presencia de nitrato de plata (Esquema 47), aunque en ningún caso se detectó la formación del producto **62**, pero sí un sólido rojizo que resultó ser altamente insoluble, que mediante análisis de masas se identificó como el producto de tetrasustitución.

Por otro lado, la desprotección selectiva de dos de los cuatro grupos TMS del compuesto **56** se intentó utilizando una disolución de TBAF como fuente de fluoruro (Esquema 47). Sin embargo, no se detectó el producto deseado **63**, observando en cambio mediante resonancia magnética de protón el compuesto totalmente desprotegido **51**.



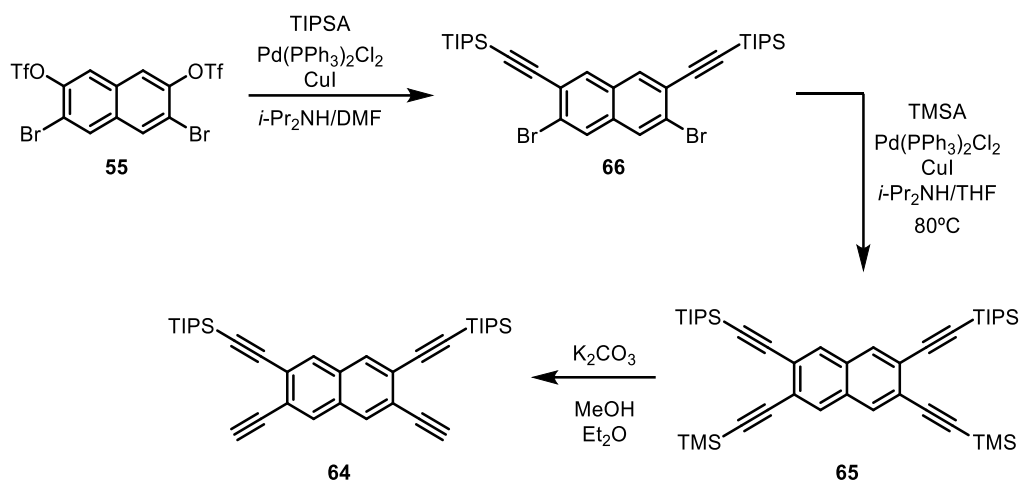
Esquema 47. Intentos de sustitución y desprotección selectiva del compuesto **56**.

Con estos resultados previos se decidió abordar otra aproximación para la obtención de los compuestos objetivo, que consistió en la introducción en el núcleo de naftaleno de alquinos con diferentes grupos sililo. El tetraíno **64** con dos grupos triisopropilsililo, se podría obtener a partir del compuesto **65** mediante una ruptura selectiva de los grupos trimetilsililo. A esta molécula se accedería por medio de dos acoplamientos de Sonogashira sucesivos, selectivos, a partir del bistriflato **55**. La síntesis del bistriflato **55**, se encuentra detallada en el apartado anterior 3.1.3.2.

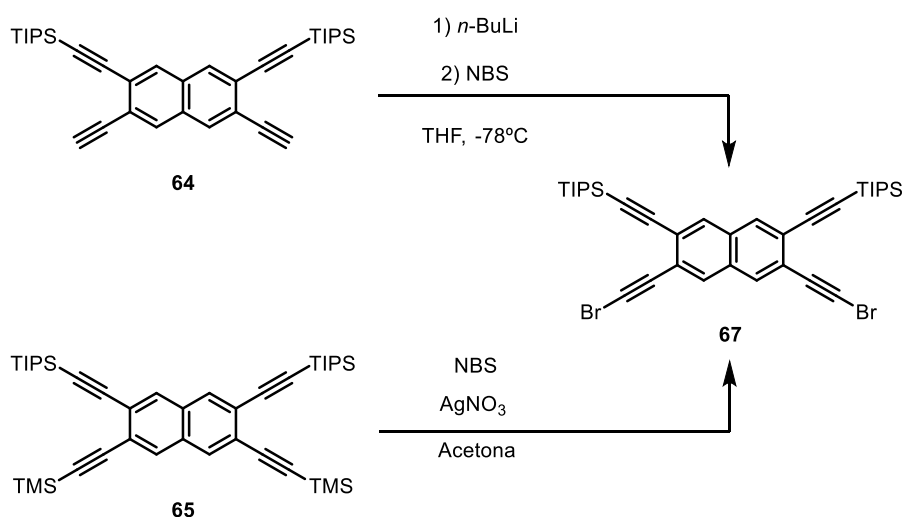


Esquema 48. Esquema retrosintético para la obtención del compuesto **65**.

La reacción de tipo Sonogashira quimioselectiva sobre el bistriflato **55** ya fue descrita por Takimiya y colaboradores,¹⁷⁶ que estudiaron el acoplamiento de distintos alquinos sobre este compuesto obteniendo los productos de acoplamiento a través de las posiciones ocupadas por los grupos triflato, cuando utilizaban DMF como codisolvente. Con este precedente se enfrentó el compuesto **55** a dichas condiciones en presencia de (trisisopropilsilil)acetileno, usando DMF como codisolvente, aislando por primera vez el compuesto **66** con un excelente 60 % de rendimiento (el acoplamiento con TMSA descrito por Takimiya transcurría con un 18%). A continuación, se realizó la segunda reacción de Sonogashira, para acoplar el TMSA a través de las posiciones funcionalizadas con Br, obteniendo el tetraíno con diferentes grupos sililo **65** con un 89 % de rendimiento. La desililación selectiva de los alquinos sustituidos con TMS se consiguió por tratamiento de **65** con carbonato potásico, en una mezcla de MeOH y Et₂O. El análisis mediante resonancia magnética del crudo de esta reacción indicó una conversión completa en el producto **64**, que se mostró inestable en las condiciones utilizadas para la purificación cromatográfica y se aisló con un 65 % de rendimiento (Esquema 49).

Esquema 49. Síntesis del compuesto **65**.

La funcionalización de los carbonos *sp* terminales con bromo podría facilitar también los acoplamientos de alquinos en superficie, por lo que nos propusimos intercambiar alguno de los grupos sililo por Br. Para lograr la síntesis del compuesto **67** se plantearon dos posibles alternativas. Se trató el compuesto **64** con *n*-BuLi y posteriormente con NBS a baja temperatura. En esta reacción se detectó la formación de producto junto con mezclas complejas, así como la recuperación del material de partida. Sin embargo, la reacción de bromación a partir del tetraíno **65** con NBS y nitrato de plata proporcionó el compuesto objetivo **68** en un rendimiento del 80 %, siendo el único producto obtenido (Esquema 50).

Esquema 50. Síntesis del compuesto dibromado **67**.

La identificación y caracterización del tetraíno **67** se llevó a cabo mediante el análisis de sus espectros de resonancia magnética y espectrometría de masas. En el espectro de protón se observó la desaparición del singlete a 0.27 ppm correspondiente a los grupos TMS de **65** y mediante APCI se obtuvo la medida de masa exacta del compuesto

deseado. Los compuestos **64**, **67** y **68** (Figura 46) se enviaron a nuestros colaboradores en Alemania donde se está realizando su estudio sobre superficie.

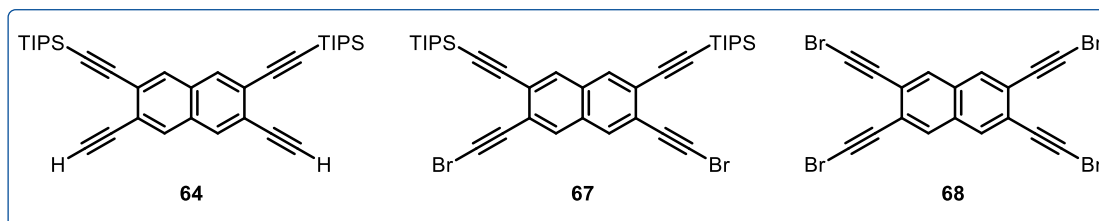


Figura 46. Moléculas enviadas para su estudio sobre superficie.

El estudio preliminar de la molécula **64** sobre superficie de Ag(111) confirma la formación de cadenas mediante reacciones tipo Glaser entre los alquinos terminales, tras depositar la muestra y elevar la temperatura a 120 °C. Sin embargo, la reacción de metátesis de tipo σ entre los alquinos unidos al triisopropilsililo y el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA), parece no tener lugar, este resultado puede ser debido a distintos factores, como el volumen estérico del grupo TIPS o a la unión más fuerte al alquino que presentan estos grupos en comparación con el TMS. El resultado obtenido con la molécula **67**, es similar al descrito con **64**. En este caso se aumentó la temperatura hasta 167 °C buscando la escisión térmica del enlace C-Si, no observándola. Actualmente se está trabajando en el aumento de temperatura de *annealing* de estos compuestos depositados sobre Ag(111) con el fin de conseguir la ruptura del enlace C-Si. Se está abordando también el uso de otras superficies como Au o Cu y el estudio de la molécula tetrabromada **68**.

3.2.2. Síntesis y aproximación al estudio sobre superficie de de bifenilenos polibromados.

En los apartados 3.1.1 y 3.1.3 se ha descrito la preparación de 2,3-dibromobifenileno **3** y de 2,3,6,7-tetrabromobifenileno **41** como precursores de arinos derivados de bifenileno. Estrechamente relacionados con estos compuestos, los derivados bromados en las posiciones 1,8- ó 1,4,5,8- despertaron nuestro interés por la posibilidad de que participen en reacciones de oligomerización sobre superficie, dando lugar a interesantes nanoestructuras con anillos de cuatro miembros. Así, en este apartado describiremos la síntesis de los dibromobifenilenos **70** y **71**, así como de derivados tetrabromados como **72** (Figura 47).

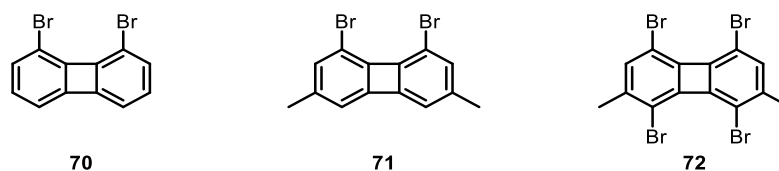
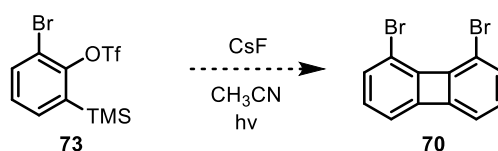


Figura 47. Estructuras de los bifenilenos **70**, **71** y **72**.

Cuando se abordó este proyecto, en nuestro laboratorio se estaba llevando a cabo un estudio sobre las reacciones de cicloadición [2+2] de arinos, procesos bien conocidos pero que suelen transcurrir con rendimientos bajos.¹⁷⁷ Teniendo en cuenta que, de acuerdo con las reglas de Woodward-Hoffmann las cicloadiciones concertadas [2+2] en condiciones térmicas se encontrarían prohibidas, pero con activación fotoquímica serían permitidas, se estaba estudiando en el laboratorio la influencia de la irradiación fotoquímica en las reacciones [2+2] de arinos, con algún resultado preliminar alentador. En este contexto, se sintetizó el precursor de bencino monobromado **73** para ensayar su dimerización, en condiciones térmicas y bajo irradiación (lámpara de Xe de 300W, 350 nm) (Esquema 51).

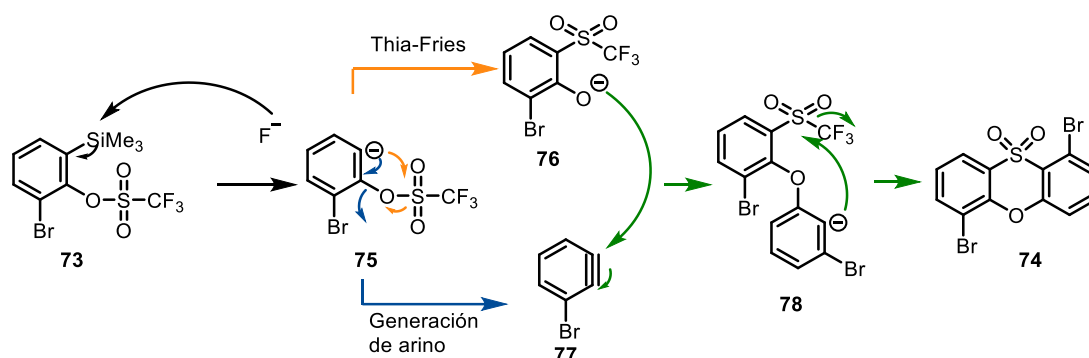


Esquema 51. Estudio de la cicloadición [2+2] de 3-bromobencino

El análisis de esta reacción reveló que no se producía la dimerización del arino, pero si se obtenía datos consistentes con la obtención de **74**, producto de un reordenamiento de tipo thia-Fries, que al emplear triflatos de *o*-(trimetilsili)arilo, en ocasiones compete con la generación del arino. El posible mecanismo de formación de este producto se detalla en el Esquema 52, en él se ve como la formación del anión **75** por la eliminación del grupo TMS, su ataque al S del grupo triflato que provoca la ruptura del enlace S-O y genera el alcóxido **76**. Este alcóxido podría atacar una molécula de arino **77** formando un enlace C-O y generando un anión en el carbono adyacente **78**, que a su vez podría protonarse o atacar al S provocando la salida del grupo CF₃ y formando la molécula tricíclica **74**.

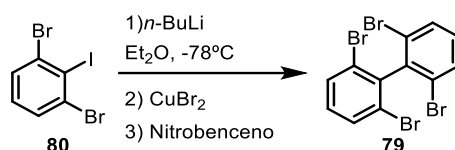


¹⁷⁷ a) Logullo, F. M.; Seitz, A. H.; Friedman, L. *Org. Synth. Coll. Vol. V*, **1973**, pág. 12; (b) Taha, M.; Marks, V.; Gottlieb, H. E.; Biali, S. E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8621; (c) Lu, J.; Zhang, J.; Shen, X.; Ho, D. M.; Pascal, R. A., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8035; (d) Schlütter, F.; Nishiuchi, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1538.



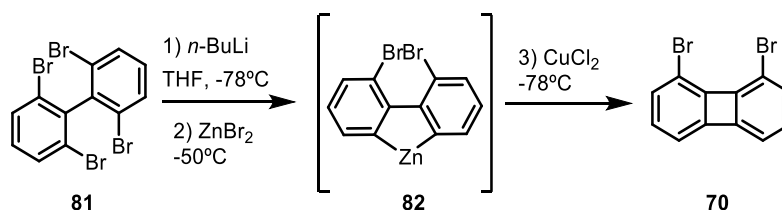
Esquema 52. Reordenamiento de tipo thia-Fries del precursor **73** y formación de **74**.

Ante estos resultados se cambió de estrategia sintética y se propuso generar el 1,8-dibromobifenileno **70** a partir del tetrabromobifenileno **79**,¹⁷⁸ cuya síntesis fue descrita por distintos autores. En nuestro caso se siguió el procedimiento descrito por Leroux y colaboradores^{178b} de acuerdo con el cual el tratamiento con *n*-BuLi del compuesto **80** produce el intercambio halógeno-metal con el I y el posterior acoplamiento favorecido por el CuBr₂. De este modo se aisló el compuesto **79** con un 40 % de rendimiento, cercano al descrito (Esquema 53).



Esquema 53. Síntesis del tetrabromobifenilo **79**.

Una vez se obtuvo el bifenilo **79**, se procedió con la síntesis del dibromobifenileno **70**, que ya había sido sintetizado previamente.^{178a,c,179} Se siguió el procedimiento descrito por Jordan y colaboradores^{179b}, consiguiendo **70** con rendimientos moderados.



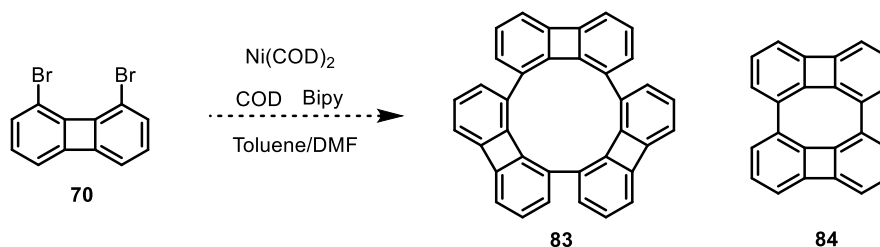
Esquema 54. Síntesis del 1,8-dibromobifenileno **70**.

El interés en este compuesto se dirigía a explorar su utilización en la construcción de nanoestructuras como **83** y **84**, siendo **83** un precursor avanzado del antikekuleno. Se

¹⁷⁸ a) A.; Rajca, A.; Safronov, A.; Rajca, S.; Ross, C. R.; Stezowski, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7272; b) Leroux, F. R.; Simon, R.; Nicod, N. *Letter in Organic Chemistry*, **2006**, *3*, 948; c) Koga, Y.; Kamo, M.; Yamada, Y.; Matsumoto, T.; Matsubara, K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2869.

¹⁷⁹ a) Kabir, S. M. H.; Hasegawa, M.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 159; b) Kilyanek, S. M.; Fang, X.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 1, 300.

ensayó entonces la trimerización de este compuesto en disolución, mediante un acoplamiento de tipo Yamamoto, promovido por complejos de Ni(0). Del análisis de la mezcla de reacción mediante espectrometría de masas (MALDI-TOF) no se pudo extraer información concluyente sobre la formación del trímero. En cambio, se detectó un pico de masa correspondiente a la formación del dímero **84**.



Esquema 55. Prueba de acoplamiento de tipo Yamamoto en disolución.

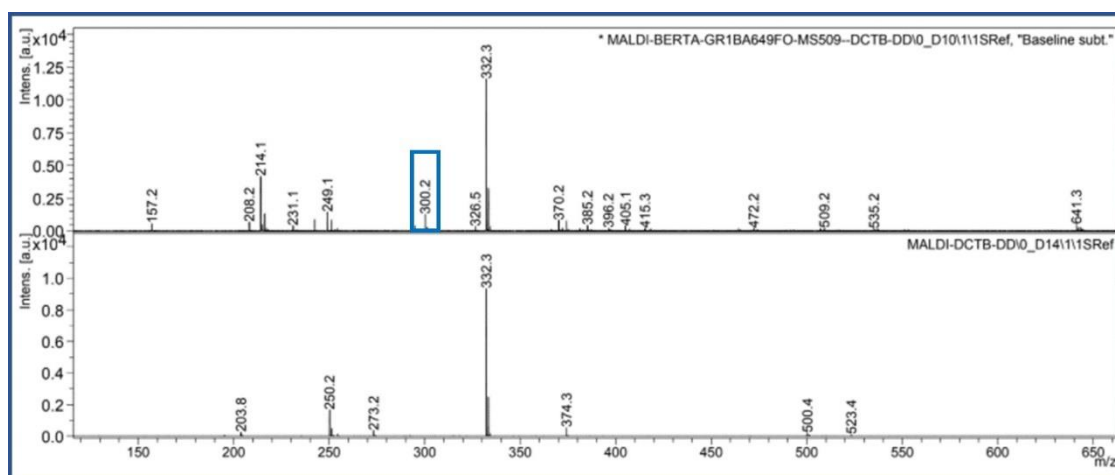


Figura 48. Espectro de MALDI-TOF de la reacción de Yamamoto.

El compuesto **70** fue enviado al grupo del Dr. de Oteyza en el Centro de Física de Materiales de San Sebastián, para intentar la generación del antikekuleno por calentamiento sobre superficie. Esto no fue posible ya que lo que se detectó fue la formación de dímeros o incluso la ruptura del anillo de ciclobutadieno dependiendo de la superficie utilizada. Así, al depositar la muestra sobre Cu(111) se observa inicialmente la activación de los enlaces C-Br para formar dímeros organometálicos de tipo I, que evolucionan a temperatura ambiente hacia productos de tipo II, en los que se ha producido la apertura del anillo de ciclobutadieno, que tras el calentamiento a 650K conducen a la formación de especies policíclicas aromáticas de estructura diversa (Figura 49). En cambio, la deposición y posterior calentamiento de **70** sobre superficie de Ag(111), evoluciona de forma cuantitativa hacia la formación del dímero de bifenileno

84, resultado análogo al obtenido poco antes por el grupo del Dr. de Oteyza a partir del bifenilo tetrabromado **81**, resultado recientemente publicado.¹⁸⁰

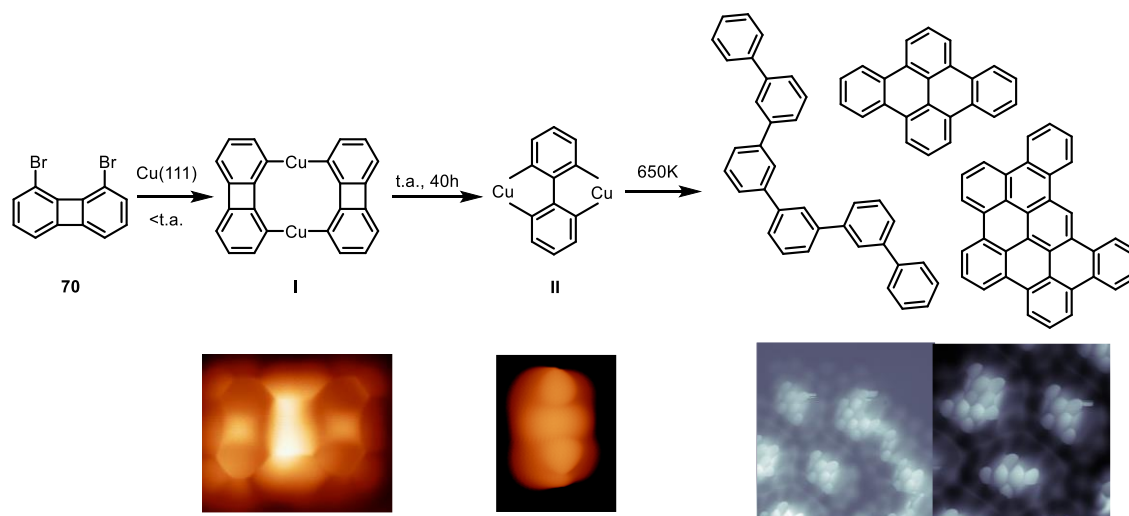


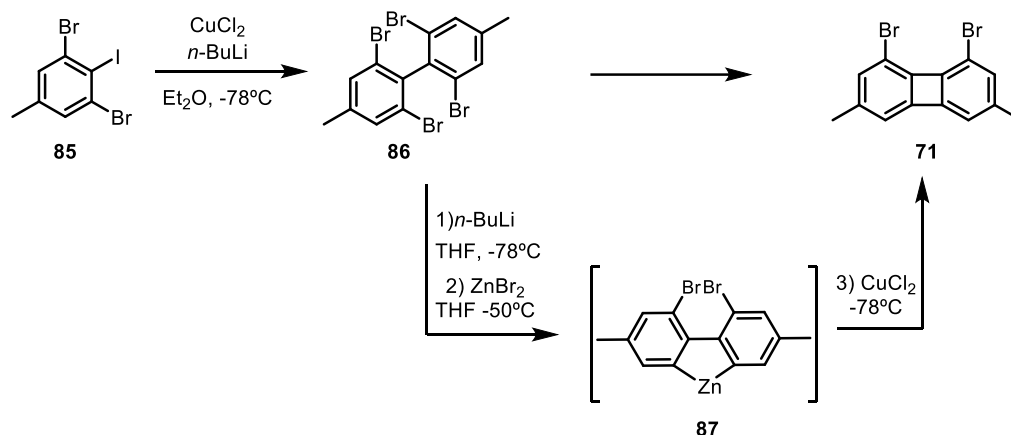
Figura 49. Comportamiento del compuesto **70** sobre superficie de Cu (111).

A la vista de la eficaz dimerización sobre superficie de Ag(111) del 1,8-dibromobifenileno, nos planteamos sintetizar el bifenileno tetrabromado **72a**, que podría polimerizar sobre superficie para generar nanocintas constituidas por unidades de bifenileno, y en las que la sustitución con grupos metilo permitiría funcionalización adicional por calentamiento o mediante manipulación con punta de STM. La construcción del núcleo de bifenileno bromado en 1 y 8 se abordó con un planteamiento sintético similar al anterior. Se partió del 3,5-dibromo-4-yodotolueno (**85**), que se dimerizó mediante la generación del anión en presencia de CuCl_2 (Esquema 56). De esta forma se obtuvo el compuesto dimetilado **86** con un 45 % de rendimiento, cercano al descrito por Müllen y colaboradores.¹⁸¹ A continuación, a este compuesto se le aplicaron las mismas condiciones que a su análogo sin metilos, consiguiendo aislar el 1,8-dibromo-3,6-dimetilbifenileno (**71**) con un 30 % de rendimiento, mejorando el rendimiento descrito en 2003¹⁸² para este producto.

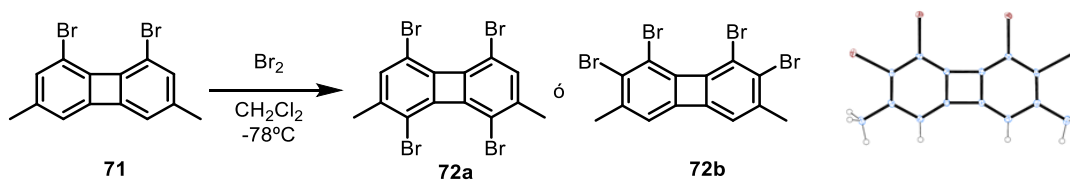
¹⁸⁰ Zeng, Z.; Guo, D.; Wang, T.; Chen, Q.; Matěj, A.; Huang, J.; Han, D.; Xu, Q.; Zhao, A.; Jelínek, P.; de Oteyza, D. G.; McEwen, J-S.; Zhu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022** *144* (2), 723.

¹⁸¹ Dumslaff, B.; Reuss, A. N.; Wagner, M.; Feng, X.; Narita, A.; Fytas, G.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10602.

¹⁸² Larkem, A.; Larkem, H.; Barton, J.W. *Basic Sci. Eng.* **2003**, *12*(2B), 491.

Esquema 56. Síntesis del bifenileno **71**.

Se ensayó la dibromación del compuesto **71**, con el objetivo de sintetizar **72a**. Sobre el 1,8-dibromobifenileno **71** se añadió bromo molecular a baja temperatura (Esquema 57), obteniendo una mezcla de varios productos, uno de los cuales presentaba la masa de un compuesto tetrabromado.

Esquema 57. Bromación del compuesto **71**. Estructura obtenida mediante difracción de rayos X.

Se intentó dilucidar la estructura del compuesto mediante experimentos de resonancia magnética bidimensionales, no obteniendo resultados claros. Se obtuvieron cristales de dicho producto y mediante difracción de rayos X se esclareció que el compuesto obtenido era el **72b**. Actualmente se está desarrollando el estudio de este compuesto sobre superficie en el grupo del Dr. de Oteyza (CFM).

3.3. Síntesis y estudio de oligoacenos con anillos de ciclobutadieno (CBD-oligoacenos) y sistemas relacionados.

3.3.1. Derivados con geometría lineal: CBD-oligoacenos

Como ya se ha comentado en el apartado introductorio, los acenos son hidrocarburos policíclicos aromáticos *cata*-fusionados con geometría lineal y con propiedades electrónicas de gran interés como semiconductores orgánicos. El pentaceno, es un semiconductor orgánico de referencia, y estudios computacionales sugieren propiedades mejoradas para los derivados de orden superior.¹⁸³ Pero la síntesis de estos sistemas y su aplicación como materiales funcionales se ve dificultada por su inestabilidad, ya que tienden a experimentar procesos de oligomerización¹⁸⁴ y/o de fotooxidación,¹⁸⁵ que en parte pueden atribuirse a la contribución de estructuras de capa abierta en estado fundamental.¹⁸⁶ Por todo ello, el desarrollo de estrategias de síntesis adecuadas para este tipo de compuestos constituye un reto científico al que se ha prestado gran atención en los últimos años.¹⁸⁷

Nuestro grupo de investigación ha realizado importantes contribuciones a este campo, desarrollando estrategias sintéticas para la obtención de acenos no sustituidos de orden superior, que se sitúan en la frontera entre química sintética y la física de superficies. La táctica para sintetizar estos compuestos consiste en la síntesis de precursores válidos y estables en disolución para su posterior sublimación en superficies metálicas, en condiciones de ultraalto vacío, para su posterior manipulación, visualización y estudio mediante microscopía (STM) y espectroscopia (STS) de barrido de efecto túnel. Los precursores propuestos fueron epoxiacenos, que fueron sintetizados mediante cicloadiciones de tipo Diels-Alder utilizando arinos como dienófilos y furanoides como dienos (Figura 50).



¹⁸³ Houk, K. N.; Lee, P. S.; Nendel, M. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 5517

¹⁸⁴ Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10803.

¹⁸⁵ (a) Chien, S.-H.; Cheng, M.-F.; Lau, K.-C.; Li, W.-K. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7509; (b) Reddy, A. R.; Bendikov, M., *Chem. Commun.*, **2006**, 1179.

¹⁸⁶ Yang, Y.; Davidson, E. R.; Yang, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, E5098.

¹⁸⁷ Revisiones recientes: (a) Tönshoff, C.; Bettinger, H. F., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3193; (b) Dorel, R. Echavarren, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 14.

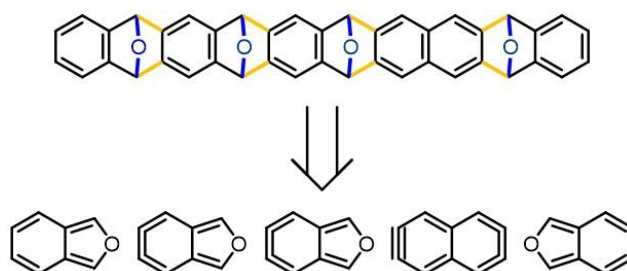


Figura 50. Retrosíntesis basada en química de arinos para la obtención de un epoxiaceno adecuado para la síntesis del decaceno.

Se realizaron pruebas de concepto partiendo de un diepoxitetraceno¹³⁴ y de un triepoxihexaceno¹⁸⁸ alcanzando resultados satisfactorios (Figura 51). Siguiendo la misma estrategia se logró la generación y visualización por primera vez del decaceno¹³⁵ y del dodecaceno,¹³⁶ el aceno con mayor número de eslabones sintetizado hasta fecha.

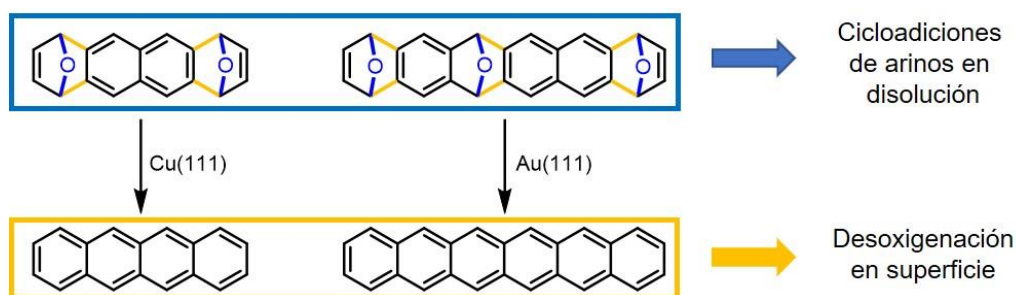


Figura 51. Obtención de acenos en superficie, a partir de epoxiacenos adecuados.

La inestabilidad de los acenos de cadena larga puede explicarse con el modelo empírico de Clar, como se comentó en el apartado 1.3, ya que cualquier aceno presenta un único sextete de Clar, independientemente de su longitud, lo que conduce a una reducción significativa del gap HOMO-LUMO al aumentar el número de anillos fusionados (al menos hasta el undecaceno) y a un aumento de la reactividad. Teniendo esto en cuenta, distintos grupos de investigación se han interesado en el diseño, síntesis y estudio de hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs) con fusión lineal, análogos de acenos que, manteniendo la longitud de conjugación, aumenten su estabilidad mediante sustitución de algunas unidades de benceno por anillos no bencenoides de cuatro, cinco o siete eslabones.¹⁸⁹

USC

¹³⁴ Krüger, J.; Pavlicek, N.; Alonso, J. M.; Pérez, D.; Guitian, E.; Lehmann, T.; Cuniberti, G.; Gourdon, A.; Meyer, G.; Gross, L.; Moresco, F.; Peña D. *ACS Nano.*, **2016**, *10*, 4538.

¹⁸⁸ Krüger, J.; Eisenhut, F.; Alonso, J. M.; Lehmann, T.; Guitian, E.; Pérez, D.; Skidin, D.; Gamaleja, F.; Ryndyk, D. A.; Joachim, C.; Peña D.; Moresco, F.; Cuniberti, G. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 1583.

¹³⁵ Kruger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (39), 11945.

¹³⁶ Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. *ACS Nano*, **2020**, *14*, 1011

¹⁸⁹ Chen, W.; Yu, F.; Xu, Q.; Zhou, G.; Zhang, Q. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1903766.

Con estos antecedentes, como objetivo principal de esta Tesis Doctoral nos propusimos abordar la síntesis de análogos de acenos con anillos de cuatro miembros en su estructura, mediante reacciones de cicloadición de arinos con furanos e isobenzofuranos. La introducción de anillos de ciclobutaneno (CBD) en la estructura de estas moléculas provocaría el aumento en el número de *sextetes de Clar*, lo que previsiblemente aumentaría su estabilidad, conservando parte de la conjugación extendida de la molécula (Figura 52).

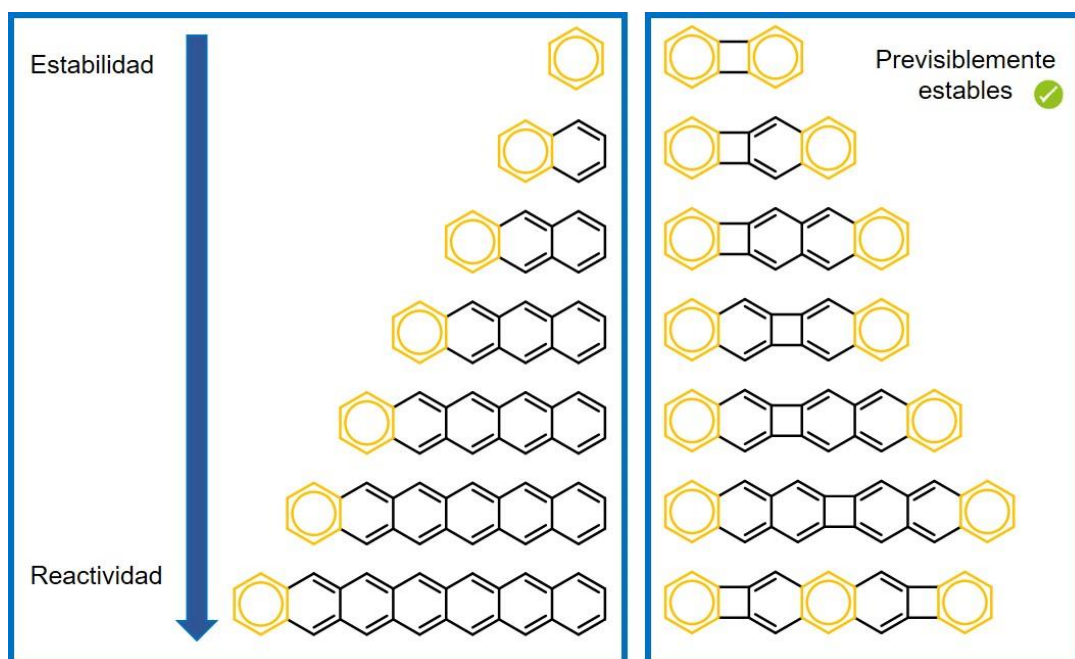


Figura 52. Comparación de las estructuras de Clar de acenos (izquierda) y CBD-oligoacenos (derecha)

Para el desarrollo de este proyecto fue imprescindible la síntesis de piezas de construcción (*building blocks*) adecuadas (Figura 53). Las de mayor importancia fueron los precursores de arino que incorporan en su estructura ciclobutadienos (**1** y **4**), cuya síntesis se describió en el apartado 3.1. Su combinación con diferentes moléculas como los furanos **88a** y **88b** o los isobenzofuranos **89a** y **89b**, y otros precursores de arinos como **90** y **91**, nos llevaría a la obtención de diversos epoxi derivados de CBD-oligoacenos de diferente extensión.

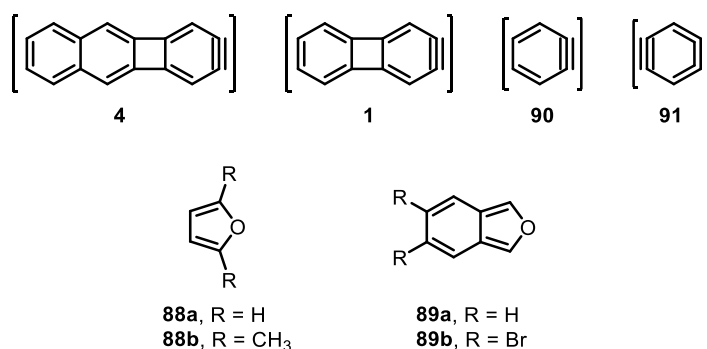


Figura 53. "Piezas de construcción" para la síntesis de los CBD-oligoacenos objetivo.

3.3.1.1. Síntesis de epoxi-derivados de CBD-oligoacenos.

El objetivo principal de este apartado fue la síntesis de epoxi-derivados de CBD-oligoacenos **III**, que posteriormente se reducirían en disolución, proporcionando los CBD-oligoacenos esperados **IV**. La estrategia para lograr la síntesis de los compuestos con puentes de oxígeno se basó en cicloadiciones de tipo [4+2] entre dienos (isobenzofuranos, **I**) y dienófilos (arinos, **II**) adecuados (Figura 54).

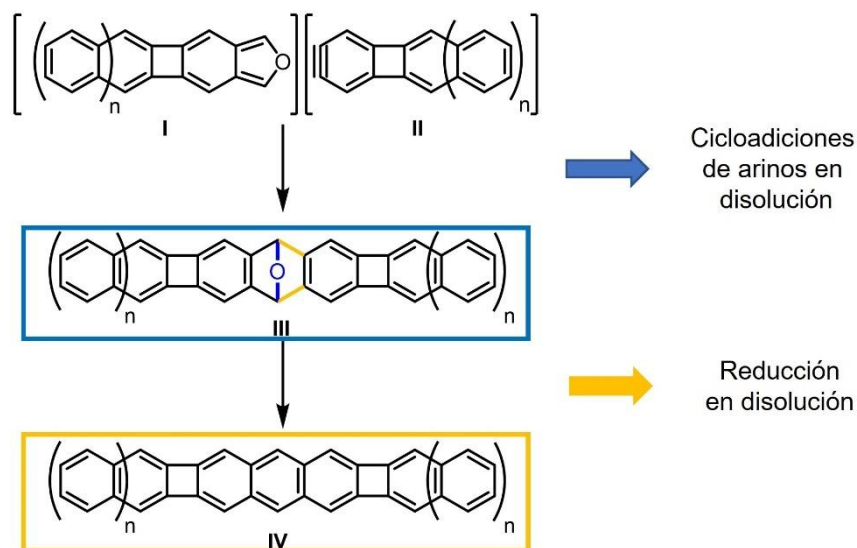
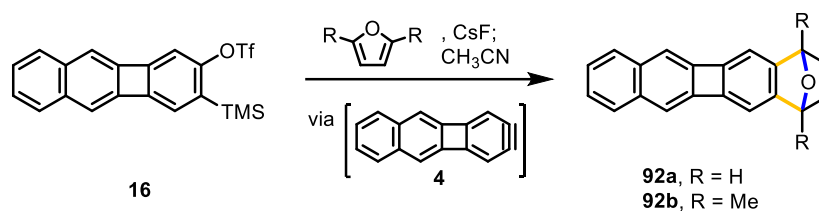


Figura 54. Estrategia propuesta para la obtención de CBD-oligoacenos.

Para comprobar la viabilidad de este proyecto, lo primero que se hizo fue evaluar la eficacia del triflato **16** como precursor del nuevo arino, el 2,3-didehidrobenzo[*b*]bifenileno (**4**), mediante un experimento de captura con furano. Así, el tratamiento del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-2-benzo[*b*]bifenileno (**16**) con CsF en acetonitrilo utilizando furano como co-solvente, proporcionó con éxito el aducto Diels-Alder **92a** (R=H) con un magnífico 93% de rendimiento. La reacción, bajo las mismas

condiciones, con 2,5-dimetilfurano condujo a un resultado similar, con un rendimiento del 89% del cicloaducto aislado **92b** (R=Me) (Esquema 58).



Esquema 58. Generación y captura del 2,3-dideshidrobifenileno (**4**).

La formación del endóxido **92a** se confirmó mediante espectrometría de masas, con un pico a m/z 268, correspondiente al ión molecular, y mediante análisis de su espectro de ^1H RMN, en el que se observa de manera muy clara la aparición de un singlete a 5.63 ppm, característico de los hidrógenos en cabeza de puente de los epoxiarenos, y dos singletes a 6.75 y 6.91 ppm, respectivamente, a campo alto con respecto a los valores típicos de protones aromáticos, característicos de los bifenilenos y sus derivados

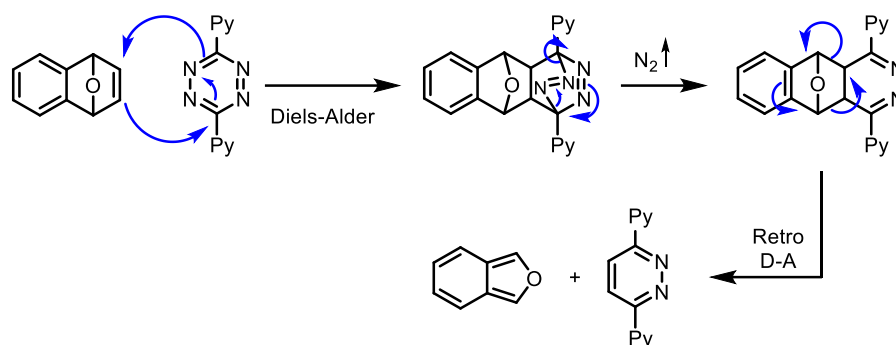
La obtención de estos compuestos, además de evidenciar la eficacia del triflato **16** como precursor del benzobiphenilino **4** y el excelente comportamiento como dienófilo de este nuevo arino, permite acceder a nuevos isobenzofuranos policíclicos con anillos de ciclobutadieno, que serán piezas clave para la construcción de CBD-oligoacenos de conjugación extendida, como veremos más adelante.

Como prueba de concepto para la construcción de moléculas de mayor longitud se ensayó la cicloadición entre el compuesto **16** e isobenzofuranos generados *in situ* a partir de los endóxidos **93a** y **93b**. Primero, siguiendo procedimientos descritos en bibliografía, se sintetizaron el 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (**93a**)¹⁹⁰ y el 6,7-dibromo-1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (**93b**)¹⁹¹ precursores de los correspondientes isobenzofuranos **89a, b**.

Para generar los isobenzofuranos se hicieron reaccionar los correspondientes epoxinaftalenos con 3,6-bis(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (BPTZ). El mecanismo general de este tipo de reacciones consiste en primer lugar en una reacción de tipo Diels-Alder entre el endóxido y la BPTZ, seguida por la extrusión de N_2 , y una segunda reacción de retro-Diels-Alder, que da lugar al correspondiente derivado de furano y la 1,4-bis(piridin-2-il)diazina (Esquema 59).

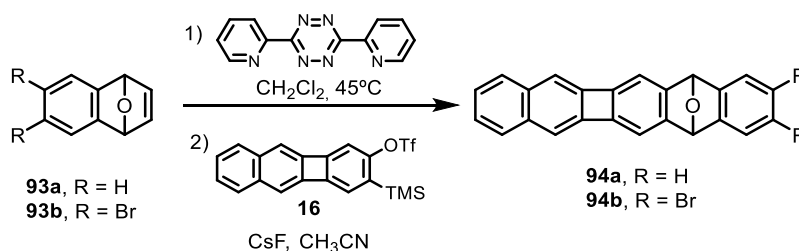
¹⁹⁰ Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674.

¹⁹¹ Akita, R.; Kawanishi, K.; Hamura, T. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094.



Esquema 59. Mecanismo general para la obtención de isobenzofuranos derivados de epoxinaftaleno y derivados

Se trató el epoxinaftaleno **93a** con 3,6-bis(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (BPTZ), monitorizando la reacción mediante cromatografía en capa fina, hasta confirmar el consumo completo del compuesto **93a** y la generación *in situ* del correspondiente isobenzofurano **89a**. La adición de una disolución del precursor de arino **16** y CsF, seguida por agitación durante 16 h a t.a. condujo, de manera satisfactoria, a la obtención del aducto **94a** con un 73 % de rendimiento (Esquema 60). Se procedió de manera análoga con el dibromoepoxinaftaleno **93b**, aislando **94b** con un rendimiento del 42 % (Esquema 60).



Esquema 60. Síntesis de los endóxido **94a** y **94b**.

Los endóxidos **94a** y **94b**, son compuestos perfectamente estables y solubles en disolventes orgánicos comunes, que se pudieron caracterizar mediante resonancia magnética y espectrometría de masas. En el espectro de ^1H RMN, ambos compuestos presentaron la característica señal del hidrógeno en cabeza de puente de este tipo de endóxidos, un singlete en torno a 5.9 ppm y dos singletes por debajo de 7 ppm característicos de los hidrógenos de los anillos fusionados al ciclobutadieno. Las demás señales corresponden a los hidrógenos en los anillos de los extremos del sistema policíclico aromático. En ambos casos se observa que cada una de las señales integra por dos hidrógenos, como consecuencia de la simetría del sistema (Figura 55).

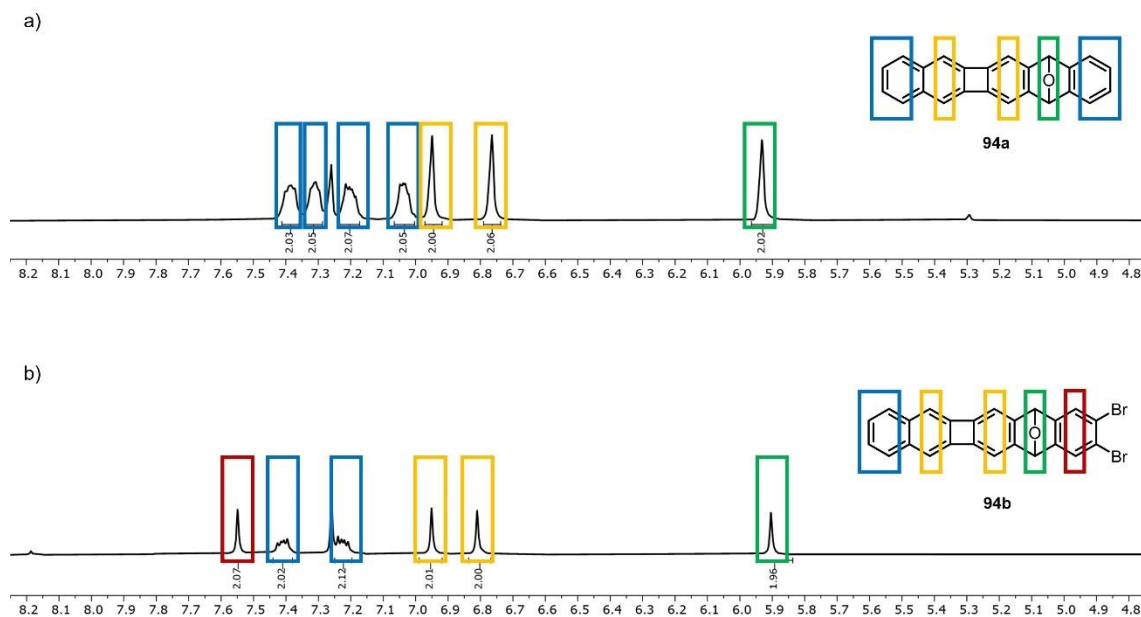
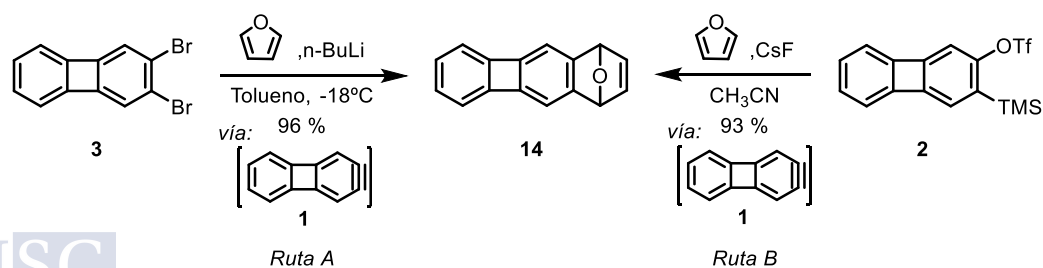


Figura 55. a) ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) del endóxido **94a**. b) ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) del endóxido **94b**

El siguiente paso hacia la obtención de CBD-oligoacenos de mayor longitud implicó la generación, *in situ*, de isobenzofuranos derivados de compuestos que presentan en su estructura una unidad de bifenileno, comenzando por el más sencillo, el bifenileno[2,3c]furano **15**, a partir del endóxido **14**. En el apartado 3.1.1. se abordó la síntesis por primera vez el 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzob[*b*]bifenileno (**14**), partiendo del compuesto dibromado **3** (*Ruta A*, Esquema 61). Se procedió con la síntesis de este mismo compuesto utilizando el método de generación de arinos de Kobayashi y, así, se trató el triflato **2** con CsF en presencia de furano, obteniendo el compuesto objetivo **14** con un 93 % de rendimiento (*Ruta B*, Esquema 61).

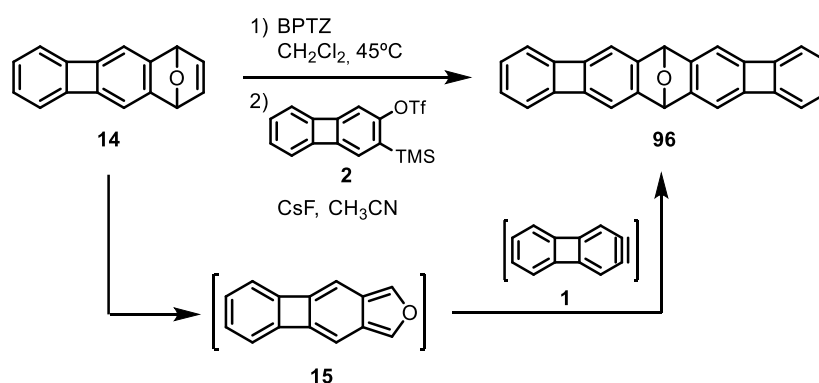


USC
UNIVERSIDADE
DE SÃO CARLOS

Esquema 61. Obtención del endóxido **14** mediante captura del 2,3-dideshidrobifenileno **1** con furano.

El endóxido **14** se trató con BPTZ en diclorometano a 45 °C para, a través del mecanismo que se mostró en el Esquema 59, formar el bifenileno[2,3-*c*]furano (**15**). Tras comprobar mediante cromatografía en capa final el consumo del endóxido de partida

14, la disolución resultante se trata con el triflato **2** y CsF aislando el 6,13-dihidro-6,13-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*i*]antraceno (**96**) con un 74 % de rendimiento (Esquema 62)

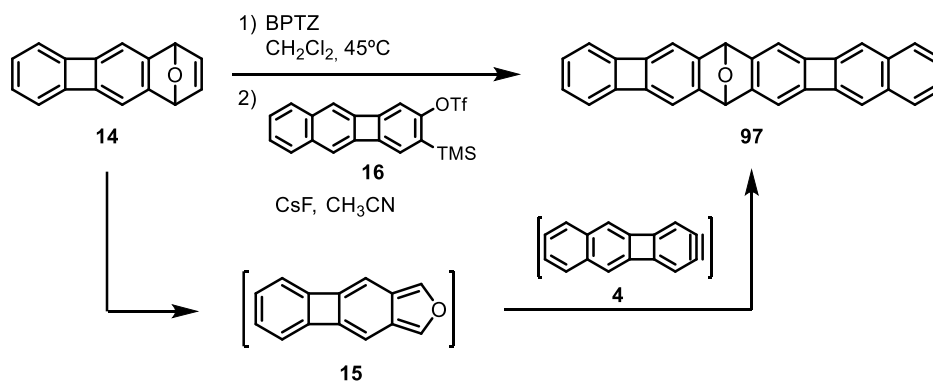


Esquema 62. Obtención del endóxido **96**.

Este nuevo compuesto fue identificado y caracterizado mediante RMN de protón. Se manifestó un cierto desapantallamiento de la señal del H en cabeza de puente de este nuevo endóxido (5.70 ppm) respecto al material de partida (5.56 ppm). Se observa además un singlete a 6.67 ppm y dos multipletes entre 6.45 y 6.66 ppm, todos ellos con desplazamiento químico significativamente bajo, lo cual reflejaría el carácter aromático reducido de todos los anillos bencenoides de esta molécula, afectados por la fusión a los anillos de ciclobutadieno, de carácter antiaromático. Todas las señales del espectro integran por 4 hidrógenos debido a la doble simetría presente en **96**. Los resultados obtenidos en el espectro de ^{13}C RMN también fueron coherentes con el producto, así como la relación m/z proporcionada por espectrometría de masas.

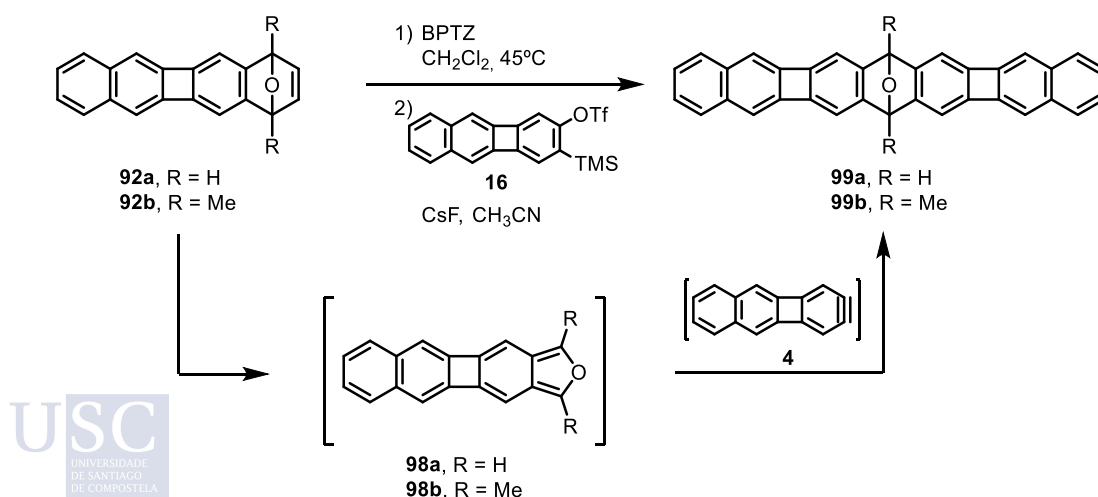
Se demostró de esta forma la generación *in situ* por primera vez de un furanoide derivado de un bifenileno, así como su adecuada participación en cicloadiciones de tipo [4+2], resultado clave para este proyecto, ya que se explotará para la construcción de análogos de mayor longitud, como se muestra a continuación.

Así, la reacción entre el isobenzofurano **15** y el benzo[*b*]bifenilino **4**, siguiendo una metodología como la descrita anteriormente, nos condujo al nuevo endóxido asimétrico **97** en un 65 % de rendimiento (Esquema 63).

Esquema 63. Obtención del endóxido asimétrico **97**.

Este producto se aisló como un sólido blanquecino mediante centrifugación asistida por sonicación, debido a la baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes que presenta. Los experimentos de resonancia magnética, para la caracterización de este compuesto, tuvieron que realizarse a alta temperatura (90°C en C₂D₂Cl₄) por ese mismo motivo. En el espectro de ¹H RMN se identifican ocho señales en la zona aromática, que integraron por dos hidrógenos cada una. En este caso la molécula muestra simetría a lo largo del eje horizontal, pero no en el vertical ya que el esqueleto que la forma presenta un benceno en un extremo y un naftaleno en el otro.

Se procedió de manera análoga con los endóxidos **92a** y **92b**, cuya síntesis se describió en el Esquema 58. La generación *in situ* de los isobenzofuranos **98** tuvo lugar de forma satisfactoria, y su reacción con el arino **4**, también generado *in situ* a partir del triflato **16**, proporcionó los nuevos endóxidos **99a** y **99b**, con un 50 y un 61 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 64).

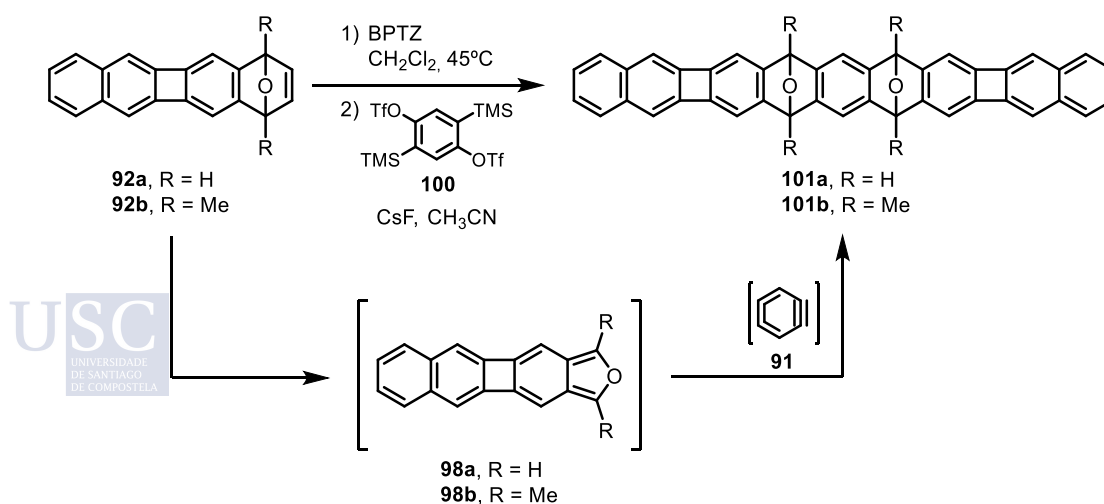
Esquema 64. Obtención de los endóxidos **99a** y **99b**.

El epoxi-oligoaceno **99a** presentó, de nuevo, una baja solubilidad, por lo que se aisló y caracterizó mediante un procedimiento análogo al seguido para el análogo **97**. El

espectro de ^1H RMN muestra cinco señales, una de ellas (5.76 ppm) correspondiente a los hidrógenos en cabeza de puente del endóxido central del anillo de antraceno, y las otras cuatro señales se encontraron en la zona aromática del espectro, siendo dos de ellas singletes a campo alto (6,91 y 6,74 ppm), correspondientes a los hidrógenos situados en las posiciones adyacentes a las zonas de fusión con los anillos de ciclobutadieno, y dos dobles dobles a 7.35 y 7.16 ppm, de los hidrógenos de los anillos externos de las unidades de naftaleno. Esta molécula presenta simetría a lo largo de su eje horizontal y también del vertical, por lo que todas las señales integran por cuatro hidrógenos cada una a excepción del singlete a 5.76 ppm correspondiente a los hidrógenos en cabeza de puente que integran por 2.

El compuesto **99b** exhibió una mayor solubilidad, lo que permitió su purificación mediante cromatografía en columna y su caracterización a temperatura ambiente. En su resonancia magnética de protón no se observó la característica señal en torno a 5.6 ppm de los hidrógenos en cabeza de puente de los endóxidos debido a la presencia de los grupos metilo en esas posiciones, pero si se pudo identificar un singlete a 2.01 ppm que integró por 6 H correspondientes a los dos grupos metilos presentes en la molécula.

Como objetivo más ambicioso, y con la finalidad de explorar la obtención de CBD-oligoacenos de mayor longitud, se hicieron reaccionar los furanoides **98a** y **98b** con el bistriflato **100** en condiciones de generación (formal) del 1,4-benzodiino **91** para obtener derivados con una unidad central de diepoxipentaceno. Esta reacción se llevó a cabo con los endóxidos **92a** y **92b** por separado. Así, enfrentándolos a la tetrazina (BPTZ) condujeron a la obtención de los correspondientes furanoides **98a** y **98b**, sobre los que se añadió el precursor de bisbencino **100** y CsF consiguiendo identificar los bisendóxidos **101a** y **101b** (Esquema 65)



Esquema 65. Obtención de los diepoxiCBacenos **101a** y **101b**.

A pesar de evidenciarse la formación del bisendóxido **101a** mediante espectrometría de masas y de observar en resonancia magnética de protón, lo que sería la mezcla del isómero *syn* y *anti*, no se consiguió su caracterización completa debido a su inestabilidad.

El producto **101b**, sí se aisló con un moderado 20 % de rendimiento y se caracterizó mediante resonancia magnética y espectrometría de masas. En este caso apareció un singlete a 2.01 ppm que integró por 12 H correspondientes a los cuatro grupos metilos en las posiciones de cabeza de puente de la molécula. Presentó también un singlete a 6.98 ppm correspondiente al H del anillo central de la unidad de diepoxipentaceno que representa a 2 hidrógenos.

Con estos resultados, hemos demostrado que mediante reacciones de cicloadición [4+2] de los arinos **1** y **4**, derivados del bifenileno y del benzobifenileno respectivamente, con diferentes tipos de furanoides se pueden sintetizar epoxi derivados adecuados para la obtención de CBD-oligoacenos.

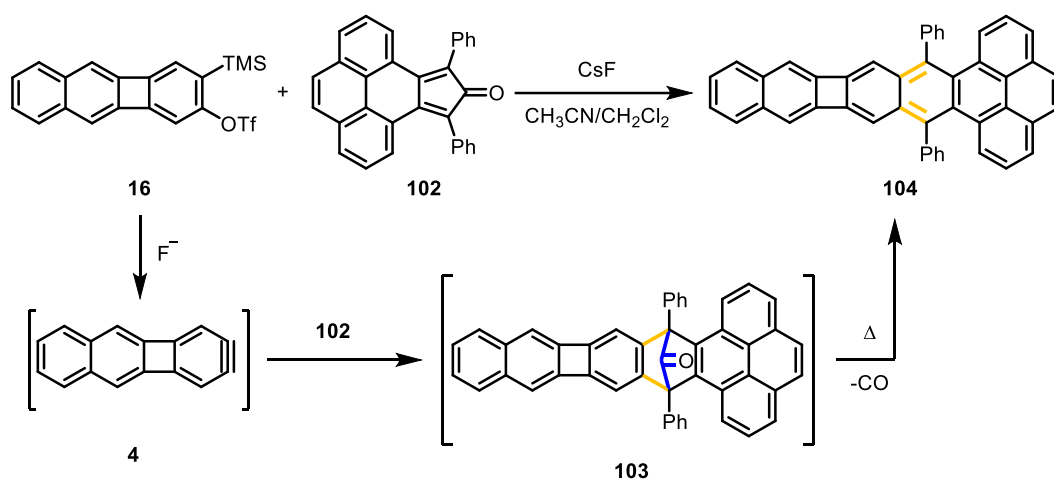
3.3.1.2. Cicloadición de arinos con ciclopentadienonas: síntesis de un CBD-oligoaceno de conjugación extendida.

Los resultados que se recogen en la sección anterior muestran que las reacciones de cicloadición de arinos con furanos o isobenzofuranos conducen a la formación de epoxiarenos, que deben someterse con posterioridad a procesos de desoxigenación / aromatización para dar lugar a los HPCs de interés, como veremos en la sección 3.3.1.3. Otro tipo de dienos que se ha utilizado para la construcción de análogos de acenos de conjugación extendida son las ciclopentadienonas policíclicas,^{192,193} como la ciclopentadienopirenona **102**. Las reacciones de tipo Diels-Alder de arinos con ciclopentadienonas dan lugar a la formación de aductos [4+2], que por extrusión quelotrópica de CO en condiciones térmicas conducen directamente a los productos aromatizados.

Así, la generación del benzo[*b*]bifenilino **4**, por descomposición del triflato **16** inducida por el ión fluoruro, en presencia de la ciclopentadienona **102** condujo a la formación del intermedio **103**. Mediante una extrusión quelotrópica de CO de este intermedio promovida por el calentamiento a reflujo del tetracloroetano se obtuvo el compuesto **104** con un excelente 94 % de rendimiento (Esquema 66).

¹⁹² a) Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274. b) Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3386.

¹⁹³ a) Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; R. Pascal Jr. A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 8875; b) Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.



Esquema 66. Reacción de tipo Diels-Alder entre el arino **4** y la ciclopentadienona **102**.

La caracterización de este producto **104**, se realizó mediante resonancia magnética de protón, donde aparecieron nueve señales entre 7.88 y 7.26 ppm todas ellas integraron por 2 a causa de la simetría de la molécula. Se prestó especial atención al ^{13}C RMN, observando la no aparición de la señal característica del carbono del grupo carbonilo por encima de 160 ppm, lo que confirmó la extrusión de CO. Aunque en el espectro de ^1H RMN no hay señales con desplazamiento químico por debajo de 7 ppm, la aparición de dos resonancias de CH en torno a 115 ppm en el espectro de ^{13}C RMN es característica de los carbonos adyacentes al anillo de ciclobutadieno. La medida de masa exacta del compuesto también coincidió con la masa esperada.

Este nuevo compuesto presenta un sistema policíclico lineal de naftociclobutadieno[1,2-*b*]tetraceno, terminado en una unidad de pireno, característica estructural esta última presente en derivados de acenos^{192,193} con interesantes propiedades optoelectrónicas.

3.3.1.3. Aromatización de los epoxiderivados de CBD-oligoacenos.

En esta sección se describirá el estudio de la aromatización desoxigenativa de los epoxi-oligoacenos cuya síntesis se ha descrito en la sección 3.3.1.1, requerida para acceder a los oligoacenos con anillos de cuatro miembros que constituyen el objetivo sintético principal de esta parte de la Tesis.

En primer lugar, de acuerdo con antecedentes bibliográficos¹⁹⁴ y de nuestro propio grupo de investigación¹⁹⁵ se estudió la reducción con Zn metálico en medio ácido, ensayando

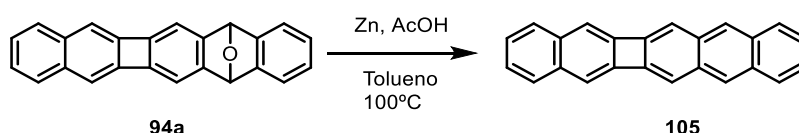
¹⁹² a) Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274. b) Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3386.

¹⁹³ a) Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; R. Pascal Jr. A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 8875; b) Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

¹⁹⁴ Ikadaï, J.; Yoshida, H.; Kunai, A. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 56.

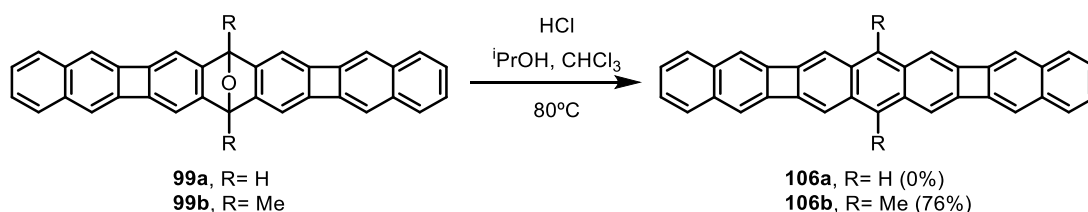
¹⁹⁵ Pozo, I.; Cobas, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Pérez, D. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5534.

la reacción sobre uno de los endóxidos más sencillos, el derivado del naftociclobuta[1,2-*b*]antraceno **94a**. El tratamiento de este compuesto con Zn en ácido acético y tolueno a 100 °C durante 7 días, condujo a la obtención de una mezcla de reacción heterogénea. La fase soluble y el precipitado se separaron por filtración, y el análisis del sólido mediante espectrometría de masas permitió identificar la presencia de un compuesto con *m/z* 302, que corresponde al ión molecular del compuesto **105** (Esquema 67). Se demuestra, así, la formación del producto deseado, aunque con bajo rendimiento y en condiciones de reacción drásticas, con largos tiempos de reacción.



Esquema 67. Aromatización desoxigenativa de **94a** con Zn/AcOH.

En el transcurso de la realización de este trabajo, Xia publicó artículos en los que describió la síntesis de diversos HPCs con anillos de ciclobutadieno mediante anulación catalizada por paladio de bromoarenos con oxanorbornenos (proceso que acuñó como reacción CANAL), seguida de aromatización mediante reacción con HCl/*i*-PrOH.^{196, 70b} A la vista de los buenos resultados reportados, y aun siendo conscientes de las diferencias estructurales entre sus precursores y los nuestros, decidimos estudiar la aplicación de estas mismas condiciones sobre los endóxidos **99a** y **99b**. Así, disoluciones de **99a** y de **99b** en *i*PrOH/CHCl₃/HCl (37%) se calentaron a 80 °C durante 24 h, observándose en ambos casos la formación de un precipitado.

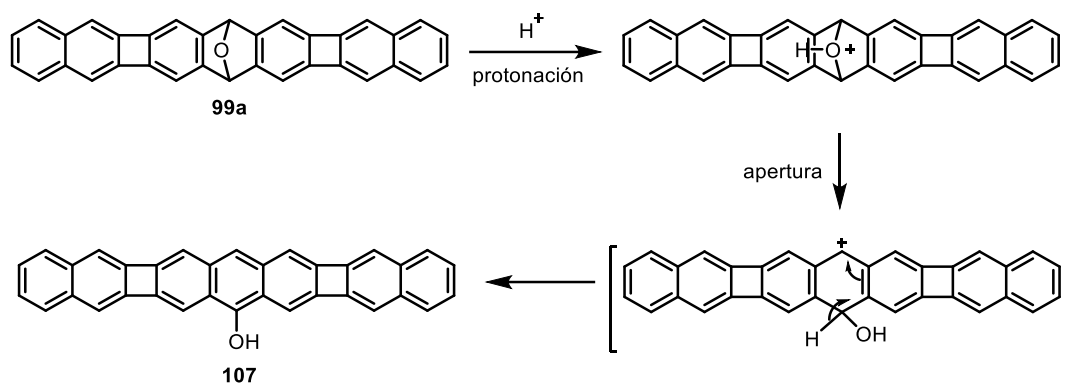


Esquema 68. Estudio de la aromatización de los epóxidos **99a** y **99b** mediante tratamiento con HCl/*i*PrOH. Los sólidos, aislados mediante centrifugación y lavados sucesivos con distintos disolventes (asistidos por sonicación), se analizaron mediante espectrometría de masas, ya que la elevada insolubilidad de los productos no permitió obtener espectros de ¹H RMN. Se obtuvo así un precipitado de color amarillo en el caso de la reacción de **99a**, y de color naranja en el caso de **99b**.

¹⁹⁶ Teo, Y. C.; Jin, Z.; Xia, Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3300.

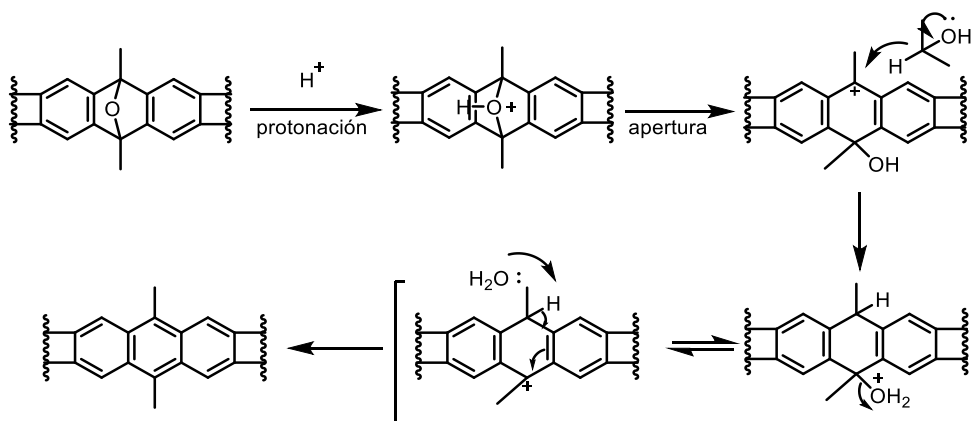
^{70b} Jin, Z.; Teo, Y. C.; Teat, S. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933.

Desafortunadamente el análisis mediante MALDI-TOF del precipitado amarillo, obtenido en la reacción del derivado **99a**, no proporcionó la masa del producto esperado, sino un pico de masa 16 unidades mayor (m/z 442) que se asignó tentativamente al hidroxiderivado **107** que podría corresponder con el producto de apertura del epóxido **99a** y migración 1,5-H (ver propuesta mecanística en Esquema 69).



Esquema 69. Posible mecanismo de apertura del endóxido para la obtención del alcohol **107**

Sin embargo, al analizar el precipitado naranja obtenido de la reacción con **99b** mediante espectrometría de masas por APCI (sonda directa) proporcionó la masa exacta del compuesto **106b**, obteniendo un 76% de rendimiento de la reacción. En este caso sí se obtuvo el producto deseado, probablemente gracias a la estabilización de los carbocationes que se generan (carbocatión terciario), sobre el que el *i*-PrOH podría actuar como reductor, algo que ya se habría visto que sucede con otros alcoholes (Esquema 70).

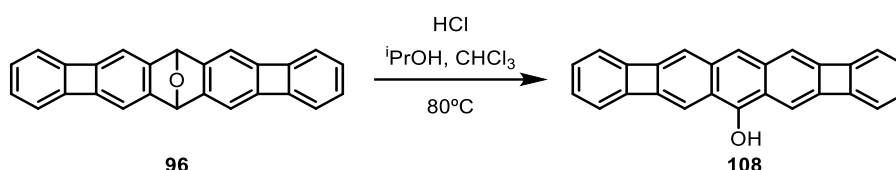


Esquema 70. Posible mecanismo para la obtención del CBD-oligoaceno **106b**.

Estas condiciones también se aplicaron sobre el epoxiaceno **96**, ya que nos interesaba el correspondiente alcohol con la esperanza de poder oxidarlo para obtener la cetona. Con esta cetona se buscaría posteriormente una dimerización seguida de una

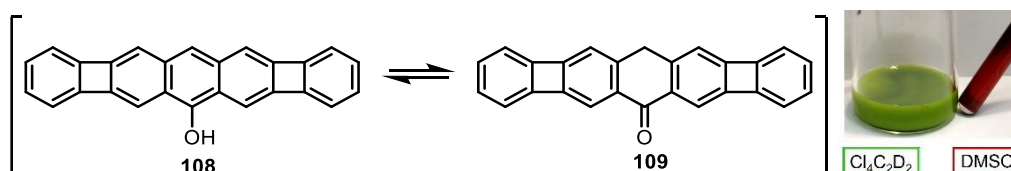
bromación en el anillo central del núcleo de naftaleno para estudiar su posible polimerización sobre superficies metálicas.

Así, se trató el endóxido **96** con $i\text{PrOH}/\text{CHCl}_3/\text{HCl}$ (37%) y se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema 71). Al analizar el crudo de reacción, se observó mediante cromatografía en capa fina la completa desaparición del compuesto **96**. Se aisló un sólido amarillo mediante precipitación, que mostró en su espectro de masas un pico con $m/z = 342$, correspondiente al ión molecular del producto deseado, además mediante APCI, sonda directa, se consiguió la medida de masa exacta.



Esquema 71. Obtención del fenol **108**

El análisis mediante RMN no fue concluyente, debido a que estos experimentos tuvieron que ser llevados a cabo a elevadas temperaturas produciéndose la descomposición del producto. Se observaron cambios de color al disolver el precipitado amarillo en diferentes disolventes lo que nos llevó a pensar en un posible equilibrio tautomérico entre la cetona y el alcohol, para comprobar esta teoría se realizaron experimentos de IR, observando que ni en el IR del sólido ni en los IRs de las disoluciones se evidenciaba la señal característica de la banda vibracional asociada al grupo $\text{C}=\text{O}$.



Esquema 72. Posible equilibrio ceto-enólico entre el compuesto **108** y **109**.

Se intentó entonces la oxidación del alcohol, no consiguiendo sintetizar la cetona, y recuperando el fenol de partida. Este comportamiento contrasta con la reactividad habitual de los antracenos, que pueden oxidarse con facilidad en la posición C9, y podemos relacionarla por la estructura electrónica impuesta por la presencia de los ciclos de cuatro eslabones en la estructura (Figura 56).

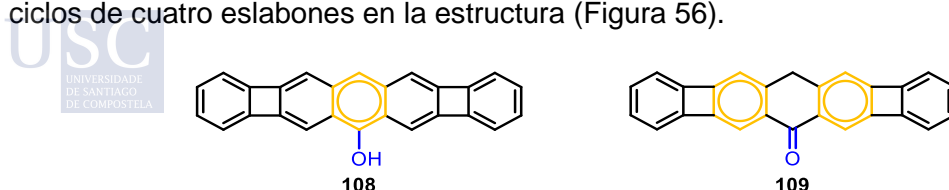
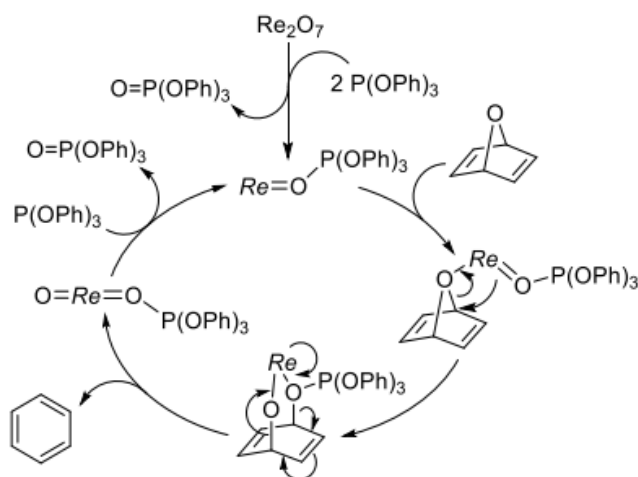


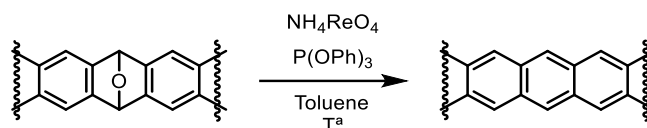
Figura 56. Estructuras de Clar de **108** y **109**.

Mientras nos encontrábamos intentando subsanar las dificultades encontradas en los ensayos de aromatización mencionados anteriormente, Takai y colaboradores publicaron un artículo donde estudiaban la aromatización desoxigenativa de dienos oxabíclicos, mediante catálisis de renio y empleando trifenilfosfito como aceptor de oxígeno.¹⁹⁷ El mecanismo que proponen para esta reacción se detalla en el Esquema 73



Esquema 73. Mecanismo de la aromatización desoxigenativa de dienos oxabíclicos mediante catálisis de renio

De acuerdo con los resultados del estudio, el catalizador que mejores resultados proporcionó fue el NH_4ReO_4 . Ensayamos condiciones similares para la desoxigenación de nuestros epoxi-CBD-oligoacenos, consistentes en la preparación de una disolución del NH_4ReO_4 y P(OPh)_3 en tolueno para la formación de la especie catalítica activa, adición de una disolución del CBD-oligoaceno en tolueno y calentamiento a diferentes temperaturas, dependiendo del sustrato de partida (Esquema 74).

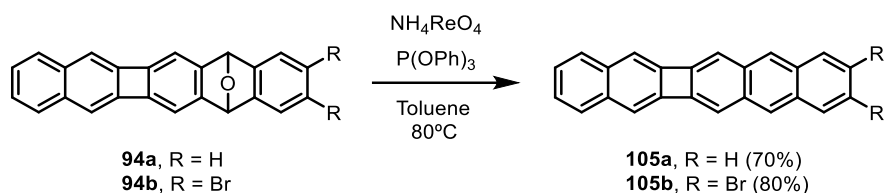


Esquema 74. Esquema general para la aromatización de los epoxi-HPCs con [Re].

Las reacciones a temperatura ambiente condujeron a la recuperación del material de partida en todos los casos. Las reacciones de los endóxidos **94** a una temperatura de reacción de 80 °C (Esquema 75) permitieron, sin embargo, aislar dos precipitados respectivamente, uno blanquecino correspondiente a **105a** que representó un rendimiento del 70 % y otro amarillo verdoso que se identificó como el producto **105b** con un 80% de rendimiento. Se consiguió la medida de la masa exacta (APCI, inyección

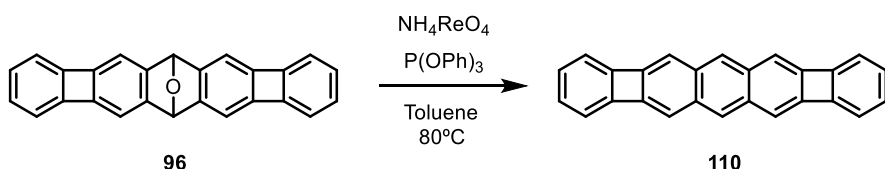
¹⁹⁷ Murai, M.; Ogita, T.; Takai, K. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 2332.

directa) de ambos compuestos. Cabe destacar que **105b** sería un candidato muy interesante con el que estudiar la posible dimerización en superficie en el futuro.



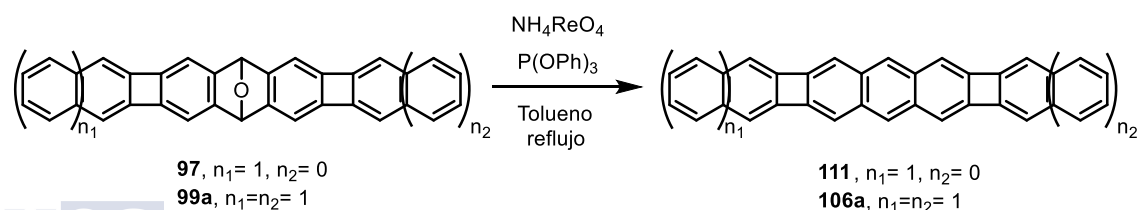
Esquema 75. Síntesis del 9,10-dibromonafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]antraceno (**105b**)

Se emplearon las mismas condiciones sobre el endóxido **96** (Esquema 76), obteniendo nuevamente un precipitado altamente insoluble que se aisló con un 70 % de rendimiento al purificarlo de manera análoga al compuesto anterior. Se obtuvo la medida de masa exacta correspondiente a la fórmula molecular del compuesto **110** (Figura 57).



Esquema 76. Síntesis del benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*a*]antraceno, 1:1:1:1, (**110**)

En el caso de los epoxi derivados **97** y **99a,b** la reacción a 80°C resultó ser muy lenta, por lo que se incrementó la temperatura hasta llevar la reacción a reflujo (Esquema 77). En estas condiciones, se aislaron los productos esperados **111** y **106a** con rendimientos del 80% y del 70% respectivamente, como sólidos coloreados, altamente insolubles, que se identificaron a partir de sus espectros de masas de alta resolución, plenamente coincidentes con los simulados para las fórmulas moleculares de cada uno de los compuestos (Figura 57).



Esquema 77. Síntesis de los CBD-oligoacenos **111** y **106a**

El análisis del precipitado verde mediante espectroscopía de masas por APCI sonda directa proporcionó la masa exacta del compuesto **111** (Figura 57). Los datos de masas recabados del sólido amarillo nos confirmaron la obtención de la masa exacta del CB-oligoaceno **106a** (Figura 57).

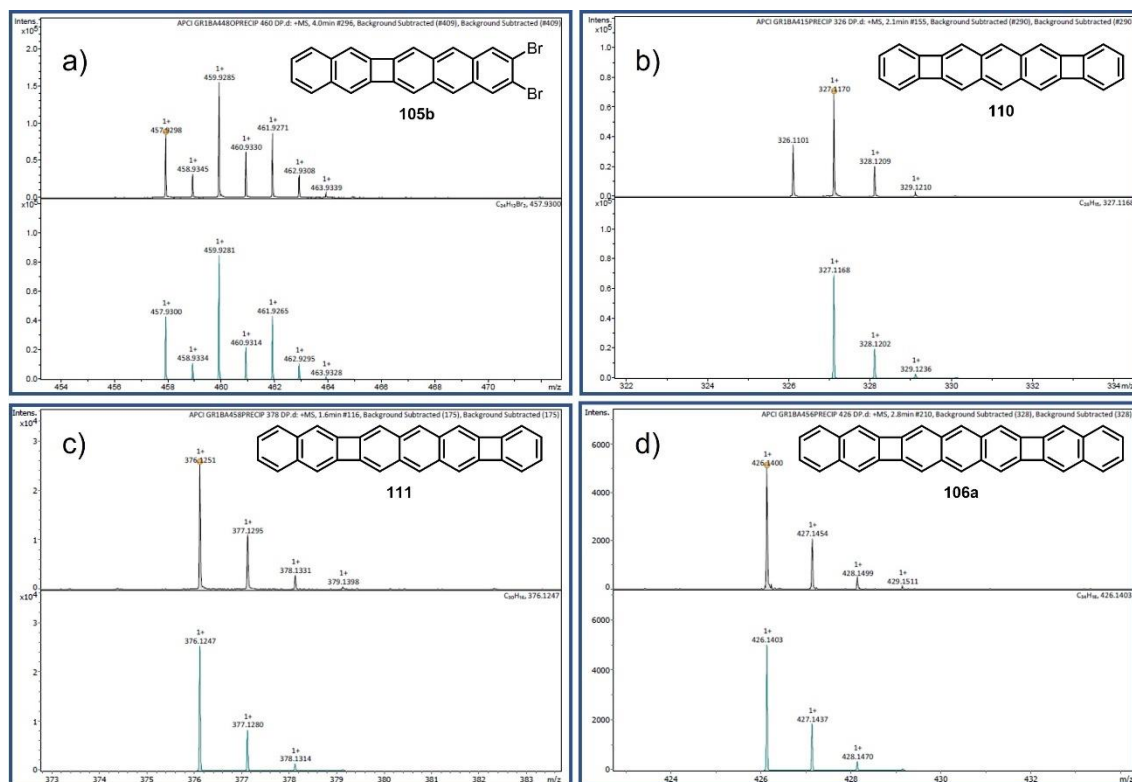
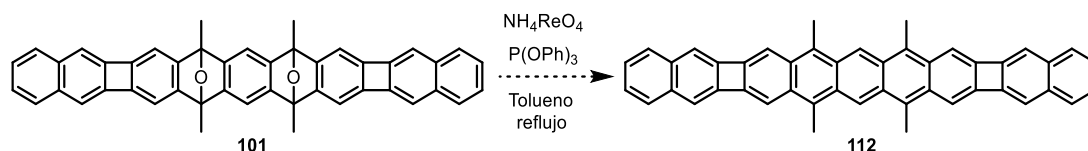


Figura 57. Medidas de masa exacta mediante APCI-DIP-TOF, experimental y calculada de los CB-oligoacenos **105b**, **110**, **111** y **106a**.

Los CBD-oligoacenos presentaron una elevada insolubilidad, probablemente debido a su planaridad y a un apilamiento más efectivo en estado sólido que el de los derivados funcionalizados sintetizados por otros grupos,⁷⁰ lo que dificultó extremadamente su caracterización. Además de la ya mencionada excelente concordancia de sus espectros de masa exacta con los calculados, resultó diagnóstico para confirmar el éxito de las reacciones de aromatización el análisis de los espectros de ultravioleta de los productos obtenidos. La comparación de los espectros UV-Vis de los productos de desoxigenación con los de los respectivos endóxidos precursores, muestran en todos los casos un importante desplazamiento al rojo de la banda de absorción de menor energía, como se comentará en la sección 3.3.4. Además, en los casos de los CBD-oligoacenos que presentan sistemas policíclicos conjugados análogos a los de derivados sustituidos ya descritos, la concordancia de los espectros de UV con los de los análogos funcionalizados es perfecta. Así, podemos afirmar que se sintetizaron diversos HPCs lineales estables, análogos de acenos con anillos de cuatro miembros en su estructura, en concreto, sistemas con seis, siete, ocho y nueve anillos fusionados.

⁷⁰ (b) Jin, Z.; Teo, Y. C.; Teat, S. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933; (c) Gao, M.; Chen, H.; Miao, Q. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, doi.org/10.1002/ejoc.202101315

Como objetivo más ambicioso se ensayó la síntesis del compuesto **112**, un bis(naftociclobuta)pentaceno, con once anillos fusionados con geometría lineal, mediante desoxigenación catalizada por renio del bisendóxido **101**. Siendo conscientes de la alta reactividad que presentan los pentacenos en condiciones ambientales, el experimento se realizó en ausencia de luz y con todos los reactivos y disolventes desoxigenados (Esquema 78).



Esquema 78. Prueba de síntesis del derivado de tetrametilpentaceno **112**.

Transcurrido el tiempo habitual de reacción, se extrajo una alícuota que se evaporó a vacío y en ausencia de luz y se analizó mediante espectroscopia UV-vis en 1,2,4-triclorobenceno, apareciendo, de forma transitoria una banda de absorción a ≈ 780 nm, que desaparece al cabo de unos instantes (cuando se repite la medida) y que podría ser diagnóstica del sistema policíclico de **112**. En el espectro de masas también se detectó un pico que podría corresponder a la masa del producto esperado, pero no se logró obtener la medida de masa exacta. Por otra parte, el compuesto **101** se ha enviado a nuestra colaboradora Francesca Moresco (TU Dresden) para ensayar la desoxigenación sobre superficie, análoga a las que se han llevado a cabo en nuestros trabajos sobre la síntesis de acenos de cadena larga.

3.3.2. HPCs con anillos de ciclobutadieno con geometrías angulares y radiales.

Además del interés en los HPCs con anillos de ciclobutadieno con geometría radial, se abordó la construcción de otro tipo de compuestos, con geometría angular o que presentasen simetría trigonal. Para acceder a este tipo de estructuras nos apoyamos en las cicloadiciones de arinos [2+2+2] catalizadas por Pd descubiertas por nuestro grupo de investigación a finales de los 90.¹²⁵

Este tipo de reactividad ya había sido estudiada en nuestro grupo de investigación para arinos derivados del bifenileno.¹⁴⁵ Los productos de trimerización de los propios arinos o de cicloadición de los arinos con alquinos deficientes en electrones, como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), se aislaron con buenos rendimientos. Con estas moléculas se estudió la influencia de la fusión de anillos de bifenileno con anillos bencénicos sobre la aromaticidad, observando un grado importante de localización de

¹²⁵ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557.

enlace, y un notable apantallamiento de las señales de RMN generadas por los hidrógenos de los anillos bencenoides directamente unidos a los anillos de ciclobutadieno (Figura 58), en comparación con la resonancia típica de hidrógenos aromáticos.

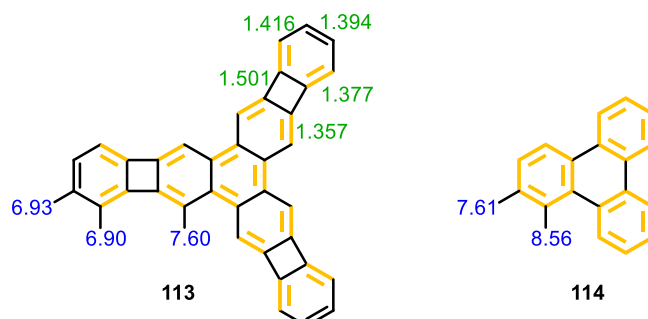


Figura 58. Representación del grado de localización de enlace del trimero **113** y desplazamiento químico experimental en ^1H RMN (δ , ppm) respecto al trifeníleno **114**.

La localización de enlace de este tipo de moléculas se explotó en un estudio reciente que se realizó en colaboración S. Godlewski de la Universidad de Jagiellonian en Cracovia. En este trabajo¹⁹⁸ se exploró esta característica aplicada a la funcionalización covalente de una superficie de germanio pasivado, con control de la orientación de la molécula policíclica adsorbida. La adsorción covalente fue el resultado de una reacción de tipo Diels-Alder selectiva entre los dímeros de germanio presentes en la superficie (puntos rojos, representación de los dímeros de Ge=Ge, Figura 59) con el dieno más reactivo y altamente localizado de la molécula del tris(bifenileno) (enlaces rojos, Figura 59). Los dímeros de germanio sobre la superficie se generaron por la extracción de átomos de H contiguos con la punta del STM.

¹⁹⁸ Godlewski, S.; Englund, M.; Peña, D.; Zuzak, R.; Kawai, H.; Kolmer, M.; Caeiro, J.; Guitián, E.; Vollhardt, K. P. C.; Sánchez-Portal, D.; Szymonski, M.; Pérez, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 11037.

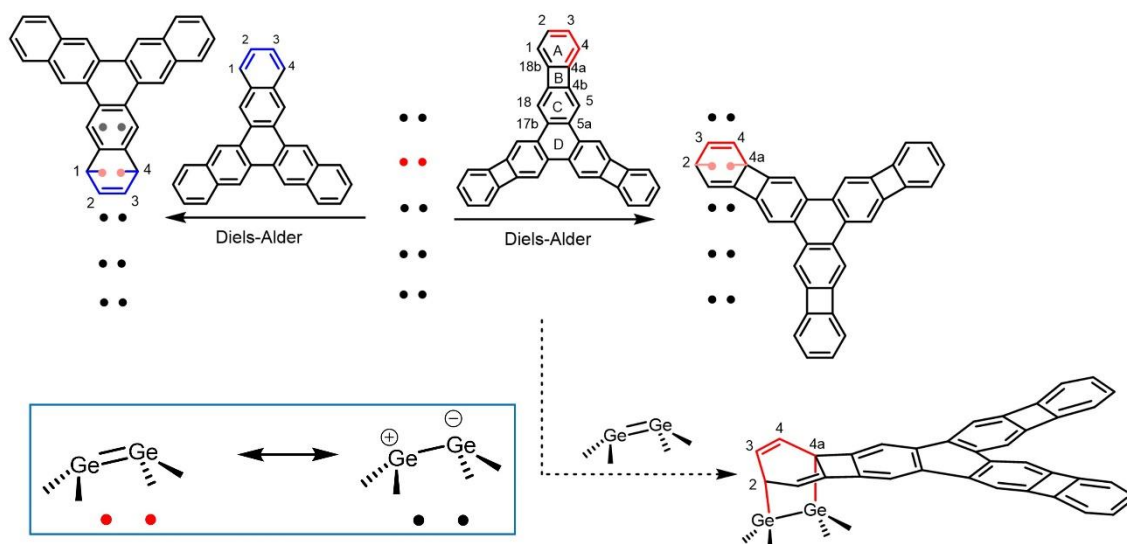


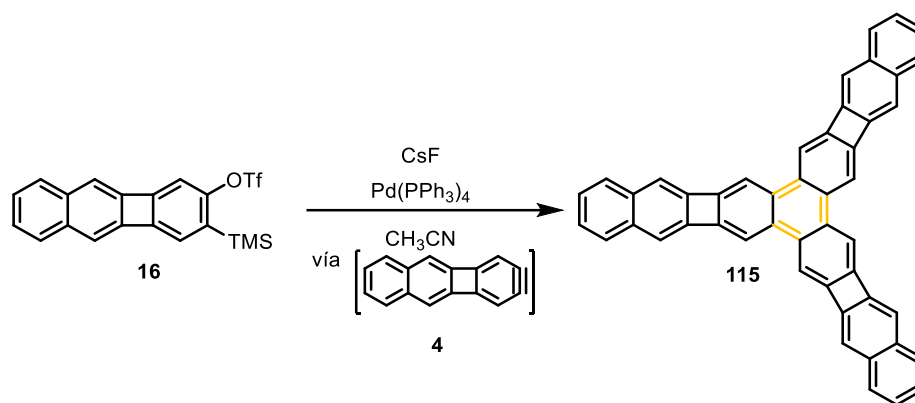
Figura 59. Representación de la reactividad sobre superficie de germanio del trímero derivado del bifenileno y su análogo benceniode, el trisnaftileno.

Al comparar el comportamiento de este trímero de bifenileno con el trinaftileno estudiado por Joachim y Echavarren⁵⁴ se concluye que se comporta de forma distinta, orientándose de forma diferente sobre la superficie semiconductor, un resultado de potencial interés para el futuro desarrollo de dispositivos a escala molecular.

Con estos antecedentes, nos propusimos realizar el estudio de la participación del nuevo precursor de benzo[*b*]bifenilino **16** en las cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por Pd. Demostrada la generación del arino **4** partiendo del triflato **16** mediante reacciones de cicloadición [4+2] con furanoides y también con una ciclopentadienona **102**, se decidió abordar la participación de este nuevo arino en la reacción de ciclotrimerización catalizada por paladio, para obtener el tris(benzo[*b*]bifenileno) **115**, que incrementaría un anillo de benceno en cada uno de sus extremos respecto al compuesto **113**.

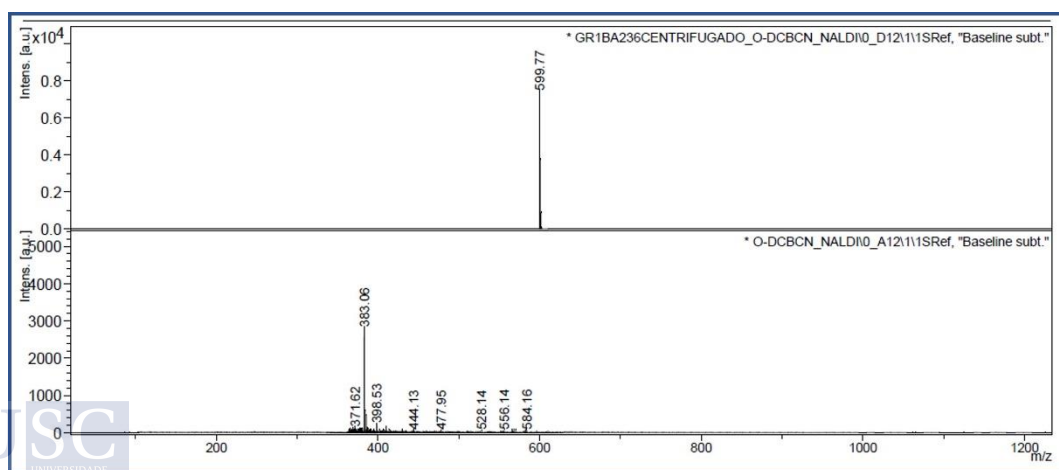
El tratamiento de **16** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ derivó en la formación de un sólido amarillo, tremendamente insoluble, que se aisló y purificó mediante centrifugación y lavados asistidos por sonicación en diferentes disolventes (CH₃CN, H₂O, MeOH, Et₂O, CH₂Cl₂).

⁵⁴ Soe, W.; Manzano, C.; Renaud, N.; de Mendoza, P.; De Sarkar, A.; Ample, F.; Hliwa, M.; Echavarren, A. M.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. *ACS Nano*, **2015**, *5*, 1436.



Esquema 79. Cicloadición [2+2+2] catalizada por Pd del arino 4

Se intentó la caracterización del producto mediante resonancia magnética de protón. Se probaron disolventes como CDCl_3 o $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a distintas temperaturas, incluso mezclas con CS_2 , sin éxito. Dada la gran insolubilidad de este producto, lo que era previsible debido a la planaridad y tamaño de esta molécula, tampoco se encontró la relación $m/z = 600$ en el experimento de EI. Con la experiencia previa del grupo con compuestos altamente insolubles, se realizó espectrometría de masa NALDI del sólido recolectado, donde se mostró un pico ion molecular m/z de 599.77, que correspondería con el producto de ciclotrimerización (Figura 60). Con la idea de conseguir una mejor caracterización de este nuevo compuesto de solubilidad extremadamente baja, mediante un experimento de APCI, con inyección en sonda directa, se obtuvo una masa $([M+H]^+) = 601.1945$, consiguiendo la medida de masa exacta de la molécula objetivo **115** (Figura 60). El compuesto **115** se aisló con un rendimiento del 58%, que podría ser mayor ya que se detecta la masas del trímero en los lavados con Et_2O y CH_2Cl_2 .



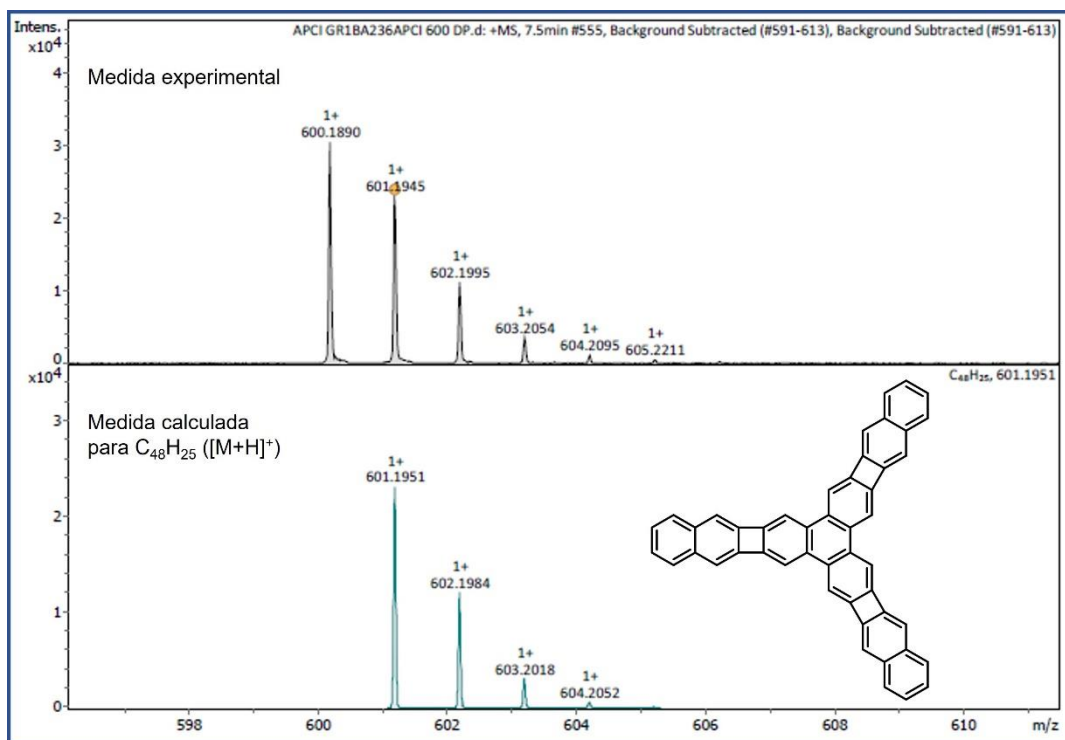


Figura 60. Espectro NALDI del ciclotrímico **115** (arriba). Medida de masa exacta mediante APCI-DIP-TOF, experimental y calculada (abajo).

Podemos concluir que la reacción [2+2+2] del arino utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, dio lugar a la formación del correspondiente trímero **115**, un estarfeno de 13 anillos que contiene 3 benzo[*b*]bifenilenos fusionados en su estructura, que resultó altamente insoluble en disolventes comunes, pero que pudo ser caracterizado mediante espectrometría de masas APCI.

A continuación, se estudió la cicloadición [2+2+2] del arino derivado del triflato **16** con alquinos con deficiencia electrónica. Como ya se ha mencionado en el apartado introductorio de esta tesis, este tipo de reacciones han sido ampliamente estudiadas por nuestro grupo de investigación.^{125, 126, 127} Dependiendo de las condiciones utilizadas, nos pueden conducir a compuestos con geometría lineal, por reacción de una unidad de arino con dos moléculas de alquino, o compuestos con geometría angular, en el caso de esta última se obtendrían estructuras denominadas afenos, considerados derivados del fenantreno, y se producen por la condensación en *orto* de dos unidades de arino y una de alquino para completar el anillo bencénico central.

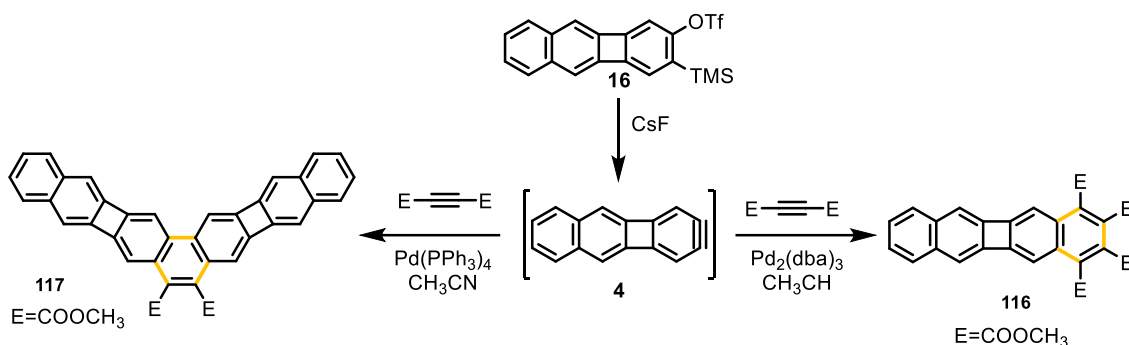
La generación de **4**, por tratamiento del triflato **16** con CsF, en presencia de dimetilacetilendicarboxilato (DMAD) y cantidades catalíticas de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ permitió

¹²⁵ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659

¹²⁶ ¹²⁷ Pozo, I.; Guitián, E.; Pérez, D.; Peña D. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.

¹²⁷ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

obtener con éxito el tetraéster **116** en un rendimiento del 74%, como resultado de la cicloadición [2+2+2] de una molécula del arino con dos moléculas de alquino. Disminuyendo los equivalentes de DMAD y utilizando $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador se obtuvo el afeno **117** con un 79% de rendimiento, formado por reacción de una molécula de alquino con dos moléculas de arino (Esquema 80).



Esquema 80. Cicloadiciones del arino **4** con DMAD.

El compuesto **116**, presentó una solubilidad adecuada por lo que se pudo aislar mediante cromatografía en columna y se caracterizó mediante ^1H RMN. En concreto, se observaron dos singletes alifáticos a 4.00 y 3.88 ppm, característicos del metilo del grupo éster, que integraron cada una por seis hidrógenos, debido a la simetría propia de **116**, además aparecieron otras cuatro señales aromáticas correspondientes a el esqueleto de benzo[*b*]bifenileno. En ^{13}C RMN aparecieron catorce picos, cuatro correspondientes con los CH de la molécula, dos de los grupos metilo y ocho a los carbonos cuaternarios, dos de ellos a un desplazamiento químico de 167.5 y 166.7 ppm, concordantes con lo esperado para el grupo carboxilo.

En relación con el diéster **117**, se trata de un compuesto marcadamente insoluble, lo que derivó en una purificación mediante centrifugación, de manera análoga a la realizada con el trímero **115**. Afortunadamente, en este caso, al realizar los experimentos de resonancia magnética en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a elevada temperatura se consiguió la caracterización completa de este nuevo derivado de afeno, compuesto por 9 anillos distribuidos en dos unidades de naftaleno unidas mediante ciclobutadienos a un fenantreno. En el ^1H RMN, debido a la simetría, se evidencia un único singlete alifático a 3.94 ppm de los grupos $-\text{COOMe}$ con valor de seis hidrógenos, un multiplete y un doblete a 7.60-7.51 y 7.29 ppm respectivamente, que representan a cuatro hidrógenos cada uno, de los anillos externos de las unidades de naftaleno. Los cuatro singletes aromáticos asignados a los hidrógenos unidos a los carbonos adyacentes al ciclobutadieno presentaron un desplazamiento químico de 7.98, 7.44, 7.26 y 7.22 ppm con una correspondencia de dos hidrógenos cada uno.

De este modo, se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis de los ésteres derivados de la cicloadición [2+2+2] entre el arino **4** y el DMAD, siendo capaces de dirigir la reacción a la formación del tetraéster o el diéster, controlando los equivalentes de alquino y cambiando el catalizador de Pd.

3.3.3. Síntesis de derivados con anillos de cinco miembros.

La síntesis sobre superficie en condiciones de ultra alto vacío (UHV), y la caracterización de los compuestos formados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o de efecto túnel (STM), han permitido generar y caracterizar intermedios de reacción o especies muy reactivas como los radicales orgánicos,^{83c} que serían demasiado reactivos para poder ser estudiados en disolución. Un ejemplo reciente, ha sido la generación y caracterización sobre superficie del trianguleno, un hidrocarburo aromático que, debido a la fusión triangular de sus anillos de seis miembros, es un derivado de capa abierta identificado como triplete en su estado fundamental.¹⁹⁹ Estos compuestos de carbono de capa abierta han atraído un gran interés en los últimos años por su posible utilización en espintrónica molecular. Una alternativa para obtener compuestos de capa abierta de forma sencilla consiste en la introducción de anillos de cinco miembros fusionados a núcleos aromáticos. Con esta idea en mente decidimos preparar los compuestos **118-121** que se muestran en la Figura 61, como potenciales precursores de estructuras de capa abierta. Previsiblemente, sobre superficie metálica y en condiciones UHV, sería relativamente sencilla la ruptura de los enlaces C-H de los átomos de carbono sp³ de los anillos de cinco miembros, bien por calentamiento de la superficie (*annealing*) o mediante pulsos de voltaje con la punta del STM.



^{83c} Gross, L.; Schuler, B.; Pavliček, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888.

¹⁹⁹ Pavlicek, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J., Gross, L. *Nature Nanotech.* **2017**, *12*, 308.

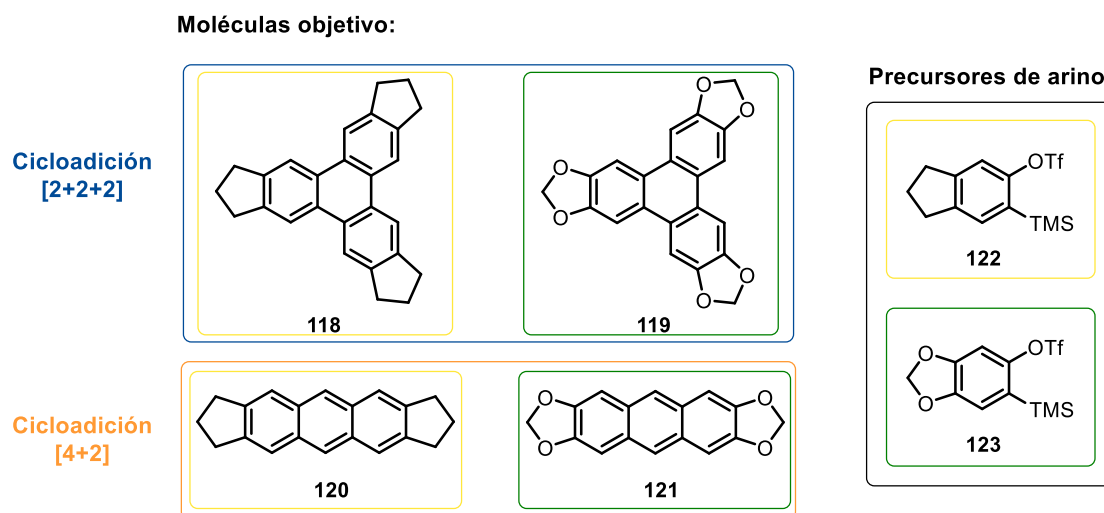


Figura 61. Moléculas objetivo (izda). Precusores de arino para la síntesis de las moléculas objetivo (dcha).

La síntesis de estos compuestos se llevaría a cabo mediante estrategias estrechamente vinculadas con las descritas en el apartado anterior, basadas en reacciones de cicloadición de arinos. En primer lugar, se deberían de sintetizar los precusores de arino **122**²⁰⁰ y **123**²⁰¹ que ya habían sido descritos con anterioridad, para después mediante reacciones de cicloadición de arinos obtener los derivados con núcleo de trifenileno **118** y **119** y los compuestos con núcleo de antraceno **120** y **121**. Para la obtención de los precusores de arino **122** y **123** se siguió el método desarrollado por nuestro grupo de investigación para la síntesis de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo partiendo de los correspondiente *o*-bromofenoles, en tres pasos sintéticos llevados a cabo en *one-pot*.¹¹²

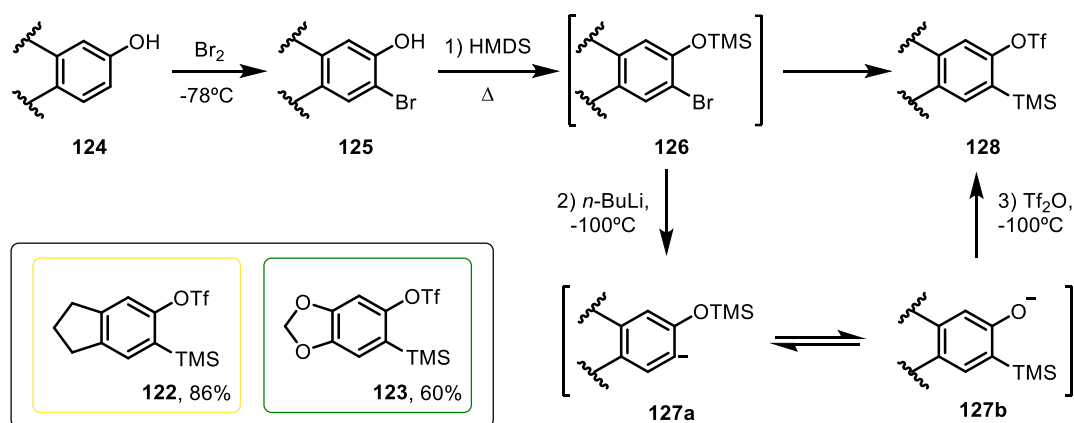
En este caso particular se realizó un paso previo de bromación *orto*-selectiva de los fenoles **124**. A continuación, el *o*-bromohidroxiareno **125** se somete a un proceso de sililación para dar el correspondiente sililiéter **126**. El intercambio halógeno-metal con *n*-BuLi, seguido por una migración tipo retro-Brook del grupo TMS y la captura del fenóxido resultante por reacción con anhídrido triflico, permite obtener los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **128** (Esquema 81). Siguiendo este procedimiento se obtuvo el compuesto derivado del indeno **122** con un 86% de rendimiento y el derivado del dioxol **123** en un 60%.



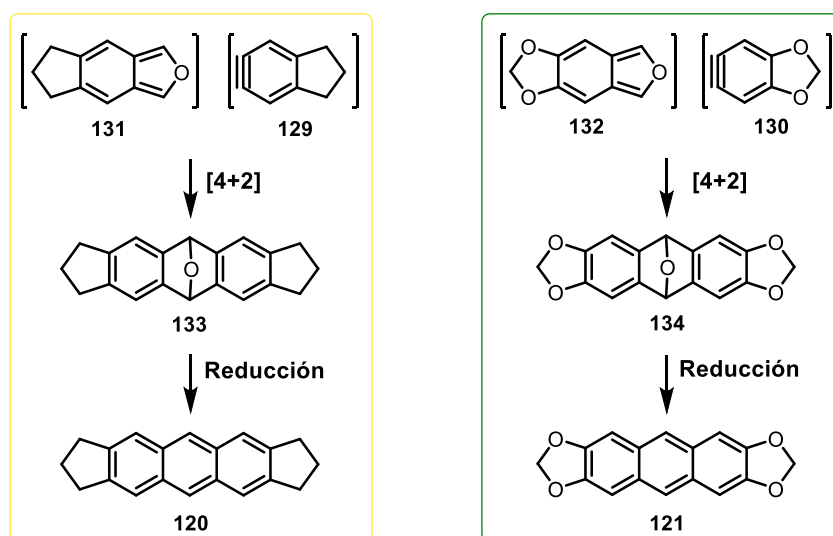
²⁰⁰ Hermann, K.; Pratumyot, Y.; Polen, S.; Hardin, A. M.; Dalkilic, E.; Dastan, A.; Badjic J. D. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 3550.

²⁰¹ Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Perez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.*, **2006**, *15*, 3347.

¹¹² Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

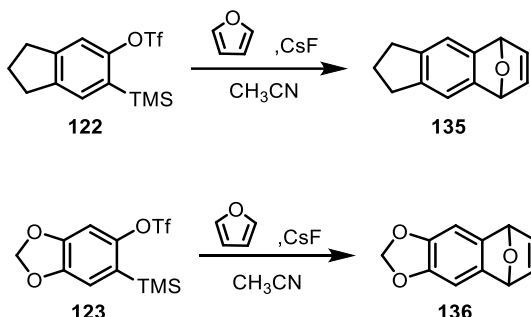
Esquema 81. Síntesis general de triflatos de o-(trimetilsilil)arilos **122** y **123**.

Una vez sintetizados los materiales de partida se abordó la síntesis de los productos de estructura lineal, derivados de antraceno. Para ello se siguió una estrategia similar a la llevada a cabo con los CB-oligoacenos, es decir la construcción de un epoxiaceno, al que se accedería mediante cicloadiciones de tipo Diels-Alder iterativas entre los arinos (**129** o **130**) como dienófilos y los isobenzofuranos (**131** o **132**) como dienos, seguido del estudio de su desoxigenación (Figura 62).

Figura 62. Estrategia para la obtención de los compuestos **120** y **121**.

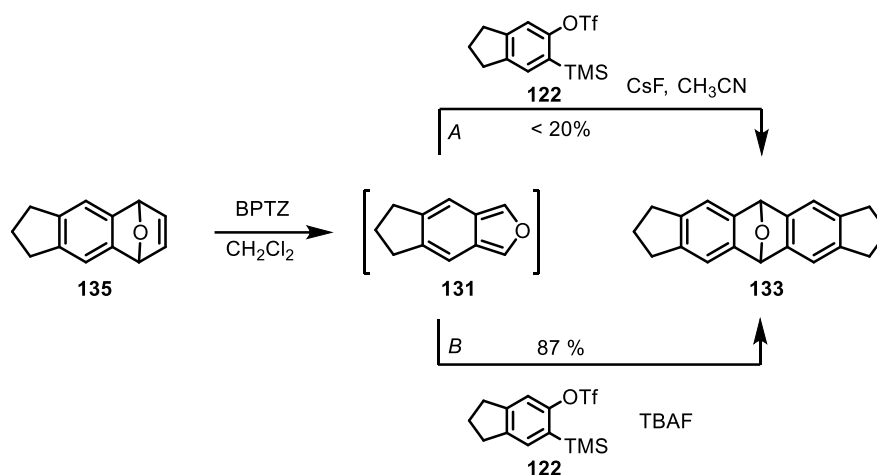
Para acceder a los isobenzofuranos **131** y **132** en primer lugar se llevaron a cabo reacciones de cicloadición [4+2] entre los arinos **129** y **130**, respectivamente, con furano, con el fin de obtener los endóxidos precursores de los isobenzofuranos. Así se trató el triflato **122** con una fuente de ion fluoruro como es el CsF, en presencia de furano proporcionando el aducto **135** con un excelente 96 % de rendimiento (Esquema 82). Este compuesto fue caracterizado mediante resonancia magnética y espectrometría de masas. En el experimento de protón se observa el singlete característico del H unido al puente de O a un desplazamiento químico cercano a 5.7 ppm. Bajo las mismas

condiciones el precursor **123** condujo al endóxido **136** con un 84 % rendimiento. La obtención de este producto se confirmó por comparación con el espectro descrito por James y Snieckus²⁰² quienes accedían a él mediante generación del arino por tratamiento de compuestos bromados con *n*-BuLi.

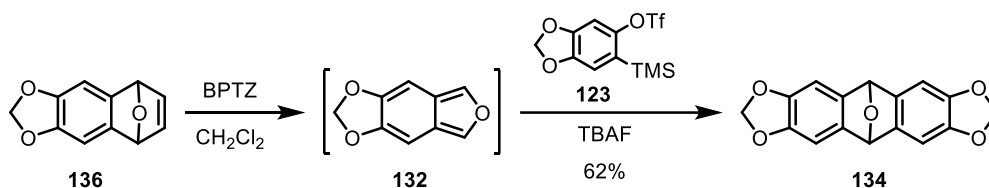


Esquema 82. Síntesis de los endóxidos **135** y **136**.

A continuación, se ensayó la generación de los isobenzofuranos **131** y **132**, y el estudio de su reacción con los triflatos **122** y **123** en condiciones de formación de arinos. Así, se hizo reaccionar el endóxido **135** con BPTZ para, mediante el mecanismo descrito en el Esquema 59, generar el 6,7-dihidro-5*H*-indeno[5,6-*c*]furano (**131**), que resultó ser inestable y se trató *in situ* con el triflato **122** y CsF. De esta forma se obtuvo por primera vez el epóxido **133** (A, Esquema 83). Su espectro de RMN de protón fue consistente con la transformación realizada, al desaparecer el singlete del alqueno del material de partida y mantener un singlete en torno a 5.8 ppm característico de este tipo de endóxidos. Sin embargo, el rendimiento obtenido de estas pruebas fue en todos los casos inferior al 20 %, no detectando otros posibles subproductos ni observando materiales de partida. Este hecho nos llevó a cambiar la fuente de fluoruro con la que generar el arino, debido a que la formación del arino con CsF es lenta por la baja solubilidad de la sal en los disolventes orgánicos utilizados. La generación del arino con una disolución de TBAF, más rápida, condujo a la obtención del compuesto **133** con un 87 % de rendimiento (B, Esquema 83).

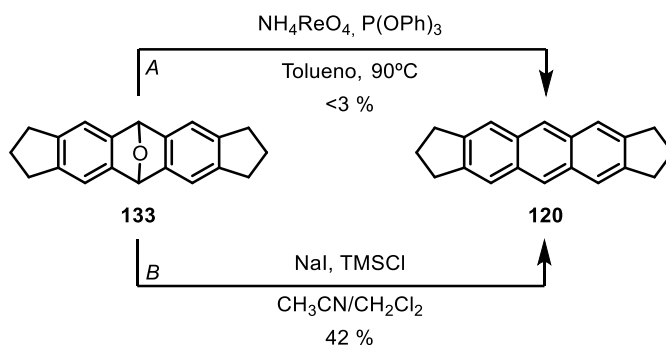
Esquema 83. Síntesis del epóxiantraceno **133**.

Con el 5,8-dihidro-5,8-epoxinafto[2,3-*d*][1,3]dioxol (**136**) se siguió el mismo procedimiento, generando el isobenzofurano **132** por reacción con BPTZ, y tratamiento *in situ* con precursor de arino **123** y TBAF, aislando por primera vez el endóxido **134** con un 62 % de rendimiento (Esquema 84). La caracterización de este compuesto mediante RMN mostró los datos esperados.

Esquema 84. Síntesis del epóxiantraceno **134**.

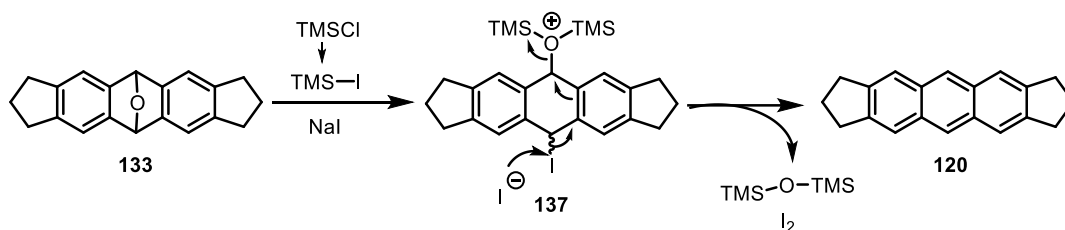
Una vez obtenidos los endóxidos correspondientes, se procedió a su desoxigenación, ensayando en primer lugar la aromatización desoxigenativa catalizada por renio, que se había empleado con éxito en el trabajo descrito en el apartado 3.3.1.3. Así, se preparó una disolución de NH_4ReO_4 y $\text{P}(\text{OPh})_3$ en tolueno, sobre la que se añadió el compuesto **133** y se calentó a 90°C (A, Esquema 85) El análisis de esta reacción nos condujo a identificar una pequeña fracción de lo que parecía coincidir con el producto **120**, pero apenas representaba un 3 % de rendimiento, no recuperando el material de partida.

Con este resultado, se decidió cambiar de método de desoxigenación. Así se trató el compuesto **133** con cloruro de trimetilsililo y yoduro de sodio (B, Esquema 85), aislando el compuesto objetivo **120** con un 42 % de rendimiento.



Esquema 85. Pruebas de aromatización del compuesto **133** para obtener **120**.

El mecanismo de reacción de este segundo método se detalla en el Esquema 86



Esquema 86. Mecanismo aromatización.

Como resultado de esta reacción también se obtuvo otro compuesto que tras su análisis mediante RMN e IR confirmó ser la antrona **138** (Figura 63). Este producto sería el mayoritario de esta reducción con un 52 % de rendimiento, su formación podría deberse a la presencia de trazas ácidas en el medio de reacción, que provocarían una apertura del endóxido, formándose el alcohol, que mediante equilibrio tautomérico generaría la cetona. La facilidad de la formación de este producto en comparación con el análogo con ciclobutadienos cuyo intento de síntesis se describió en el apartado 3.3.1.3. vuelve a poner de manifiesto la influencia de los ciclos antiaromáticos de cuatro miembros sobre el resto anillos adyacentes, ya que en este caso el alcohol sí desplaza la tautomería hacia el compuesto **138** que contiene el carbonilo, que corresponde a una estructura más estable con dos sextetes de Clar.

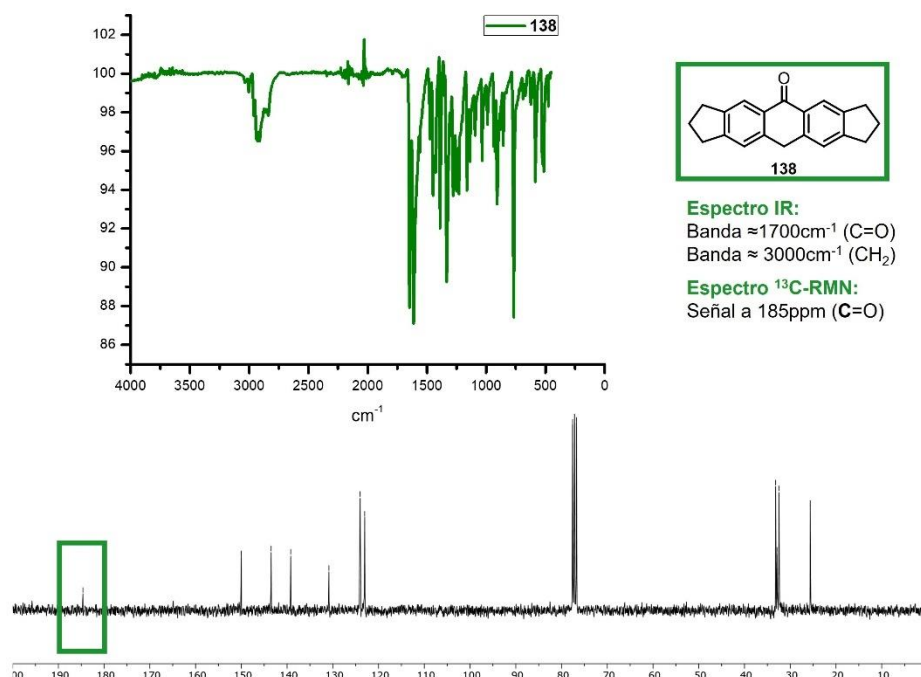
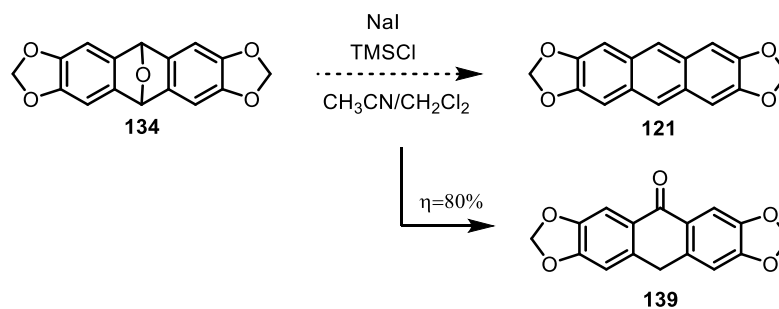


Figura 63. IR y ¹³C RMN del compuesto **138**.

Con el endóxido derivado del dioxol **134**, se probaron ambos métodos de desoxigenación / aromatización, no siendo capaces de identificar de manera inequívoca la formación del antraceno deseado, pero sí la generación de la antrona **139** (Esquema 87).

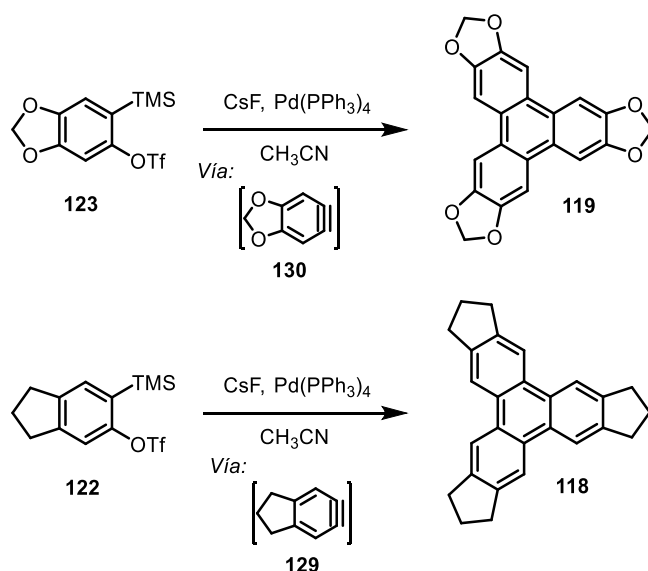


Esquema 87. Prueba de aromatización del compuesto **134**.

Para la síntesis de los derivados de trifenileno se llevaron a cabo las ciclotrimerizaciones de los arinos **122** y **123** en presencia de Pd[0] para conseguir los compuestos **118** y **119**. De este modo el tratamiento del precursor de arino **123** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ derivó en la formación de un sólido blanco que coincidió con los datos de caracterización previamente descritos para el compuesto **119**,²⁰³ con un 30 % de rendimiento (Esquema 88).

²⁰³ Voisin, E.; Williams, V. E. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9, 2994.

Al triflato **122** se le aplicaron las mismas condiciones de cicloadición [2+2+2] obteniendo el trimero **118**, formado por un trifenileno con tres anillos de cinco miembros fusionados en cada uno de los bencenos de los extremos (Esquema 88), el cual se pudo caracterizar obteniendo datos coherentes con lo esperado, tanto en resonancia magnética como en espectrometría de masas.



Esquema 88. Ciclotrimerizaciones catalizadas por Pd de los arinos **129** y **130**.

Una vez preparados los compuestos **118-121** fueron enviados a los laboratorios de nuestros colaboradores especialistas en STM, donde están siendo estudiados sobre superficie. Concretamente, los compuestos con estructura lineal están en estudio por parte del grupo del Dr. David Écija (IMDEA nanociencia), y los trifenilenos por el grupo del Dr. Jose Ignacio Pascual (nanoGUNE). Por el momento, tenemos resultados preliminares de los derivados con anillos de ciclopenteno periféricos **120** y **118** (Figura 64).

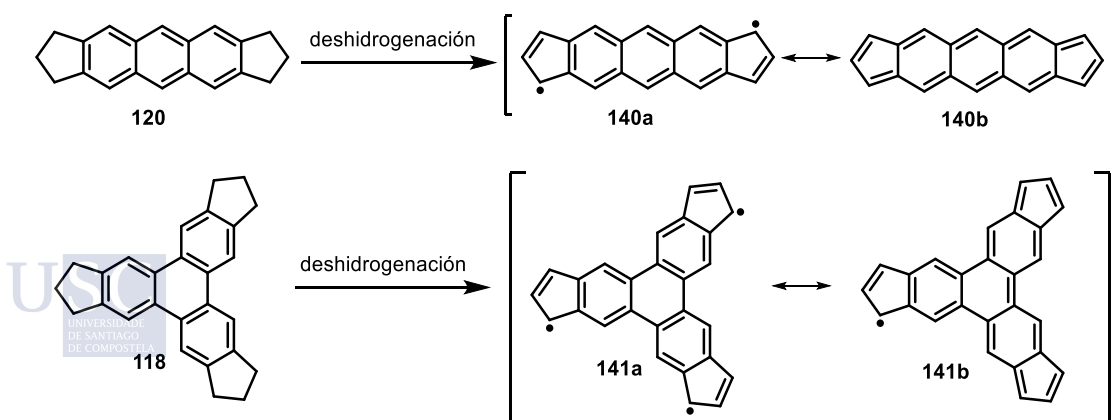


Figura 64. Estructuras de los derivados de antraceno y trifenileno, y los posibles radicales generados sobre superficie mediante deshidrogenación.

Así, el compuesto **120** fue depositado sobre una superficie de Au(111) que se encontraba a temperatura ambiente, identificándose moléculas individuales mediante STM. Como cabría esperar, el calentamiento de la superficie indujo la deshidrogenación y formación del intermedio **140a-b**, el cual mostró una reactividad considerable, posiblemente como resultado de su carácter radicalario, polimerizando mediante la formación enlaces covalentes entre los anillos de cinco miembros. Este trabajo está en marcha, tanto con el fin de caracterizar espectroscópicamente el intermedio **140a-b**, como para evaluar el potencial de la nueva reacción de polimerización identificada sobre superficie.

Por otro lado, el compuesto **118** fue depositado también sobre Au(111), pero en este caso con una temperatura de superficie de 310 °C. En estas condiciones se detectaron tanto moléculas intactas del compuesto **118** (Figura 65a), como derivados parcialmente deshidrogenados (Figura 65b) y finalmente la especie de capa abierta **141a-b** (Figura 65c). En este caso el trabajo futuro sobre superficie se centra en la caracterización de estas especies moleculares mediante espectroscopia de efecto túnel (STS) y el estudio de su carácter magnético.

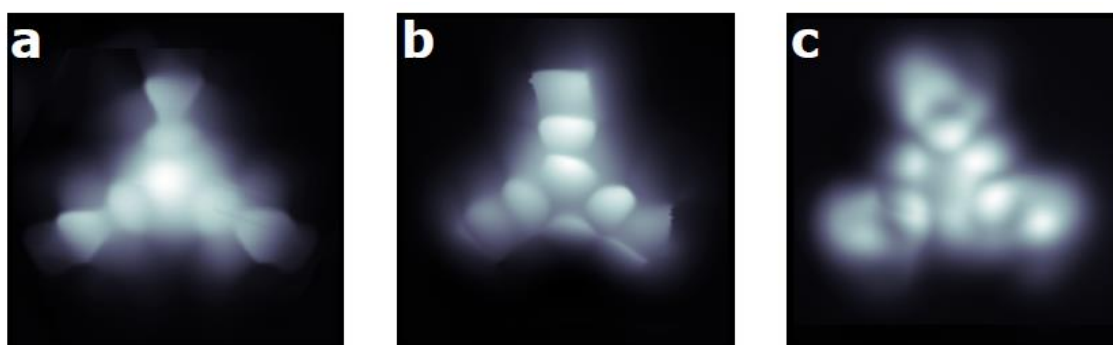


Figura 65. Imágenes STM obtenidas tras la deposición de la molécula **118** sobre Au(111) a 310°C. Se muestra el compuesto **2** intacto (a), parcialmente deshidrogenado (b) y la especie **141a-b** (c).

3.3.4. Estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los HPCs con anillos de ciclobutadieno

Como ya se ha mencionado en distintas secciones de esta memoria, la inestabilidad y alta reactividad inherente a los acenos de cadena larga puede explicarse cualitativamente de acuerdo con la regla de Clar, ya que las formas resonantes que representan sus estructuras moleculares contienen un único sextete- π aromático, independientemente de la longitud del sistema policíclico. La alta reactividad puede relacionarse también con parámetros medibles, como los valores reducidos del *gap* HOMO-LUMO, que favorecen la generación de especies biradicalarias de capa abierta.

Estas consideraciones se tuvieron en cuenta en el diseño de los oligoacenos con anillos de cuatro miembros sintetizados en este trabajo de Tesis. La introducción de los anillos de ciclobutadieno, formalmente antiaromáticos, debería conducir a la *interrupción* parcial de la conjugación a lo largo del sistema policíclico lineal, dando lugar a compuestos con valores de *gap* HOMO-LUMO significativamente mayores que los acenos de longitud similar. Las estructuras de los CBD-oligoacenos sintetizados pueden representarse además por formas resonantes con varios sextetes de Clar, tal y como se adelantó en la introducción del apartado 3.3.1. Para validar estas hipótesis, llevamos a cabo un estudio preliminar de las propiedades optoelectrónica de los HPCs con anillos de ciclobutadieno descritos en la sección 3.3.1.3. mediante espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia. Además, en colaboración con el Prof. Agustín Cobas y con el Dr. Manuel Ortuño, se llevaron a cabo estudios computacionales sobre la aromaticidad local y global en estos nuevos sistemas policíclicos.

Para estimar los valores energéticos de los *band gap* de las moléculas sintetizadas, estudiamos sus espectros de absorción UV-Vis. La comparación de estos datos con los de los cromóforos sencillos identificables en las estructuras de los distintos HPCs sintetizados nos indicará, además, si existe un grado significativo de conjugación extendida a través de las unidades de ciclobutadieno.

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción UV-Vis de los epoxi-CBD-oligoacenos y del precursor de benzobifenilino (**16**) para tener una referencia del cromóforo presente en la mayor parte de las moléculas sintetizadas (Figura 66). Se pudo observar que el epoxiderivado que muestra absorción de menor energía a longitud de onda más baja es **96** (385 nm), mientras que todos los demás presentan las bandas de absorción de menor energía a longitudes de onda similares, entre 403 y 410 nm, independientemente del tamaño de la molécula. Este comportamiento puede relacionarse con la absorción de los cromóforos bifenileno (para **96**, entrada 3) o benzo[*b*]bifenileno (para todos los demás, entradas 1, 2, 4-7) evidenciando, como cabría esperar, la ausencia de conjugación a lo largo de los sistemas policíclicos. Los valores de *gap* HOMO-LUMO ($E_{\text{Gap opt}}$) se determinaron, en cada caso, a partir del *onset* de la banda de absorción de menor energía (λ_{onset}),²⁰⁴ obteniendo valores de entre 2.90 y 3.03



²⁰⁴ $E_{\text{Gap opt}} \text{ (eV)} = h \cdot c / \lambda$ [$h = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$, $c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ y $\lambda = \lambda_{\text{onset}} \text{ (m)}$] ó $1240/\lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)}$

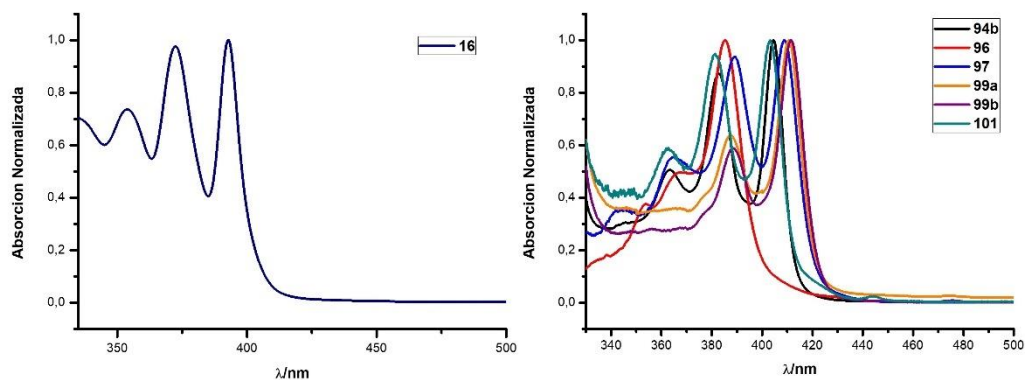


Figura 66. Absorción del precursor de benzobifenilino (izda). Espectros de absorción de los epoxyCBacenos (dcha).

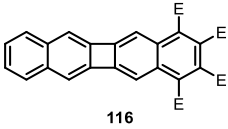
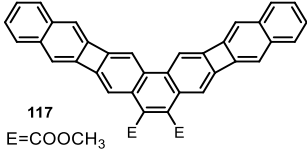
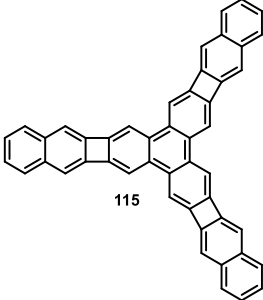
Tabla 4. Datos espectroscópicos de los epoxyCBoligoacenos. [a] Máximo de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía [c] calculado a partir del λ_{onset} .

Entrada	epoxyCB-oligoaceno	λ_{max}^a (nm)	λ_{onset}^b (nm)	$E_{\text{Gap opt.}}^c$ (eV)
1	 16	393	412	3.00
2	 94b	404	418	2.97
3	 96	385	409	3.03
4	 97	408	428	2.90
5	 99a	410	428	2.90
6	 99b	411	427	2.90
7	 101	403	420	2.95

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-Vis y de fluorescencia de los hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs) sintetizados, que incorporan anillos de ciclobutadieno en su estructura. La Figura 67 y la Tabla 5 recogen la información de los compuestos obtenidos mediante las ciclotrimerizaciones [2+2+2] del benzo[*b*]bifenilino,

115, **116** y **117**, que muestran absorciones de mínima energía en el rango entre 420 nm (binaftileno **116**) y 447 nm [bis(naftociclobuta)fenantreno **117**] (Tabla 5), lo que puede asociarse a la extensión- π del sistema de benzo[*b*]bifenileno y sugiere un cierto grado de conjugación a través de los anillos de ciclobutadieno. Además, al analizar los espectros de emisión, observamos máximos a mayor longitud de onda según aumenta el número de anillos que conforman estas moléculas. En relación con los cálculos experimentales de los *band gap* nos encontramos que el *gap* óptico calculado a partir del λ_{onset} de la banda de menor energía del diester **116** es de 2.90 eV, mientras que los del afeño **117** y el estarfeno **115** tiene el mismo valor de 2.73 eV.

Tabla 5. Datos espectroscópicos de los productos de las ciclotrimerizaciones. [a] Máximo de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir del λ_{onset} .

Entrada	epoxiCB-oligoaceno	$\lambda_{\text{max abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max em}}^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{Gap opt.}}^{\text{d}}$ (eV)
1	 <p>116</p>	420	427	428	2.90
2	 <p>117 E=COOCH₃</p>	447	455	455	2.73
3	 <p>115</p>	437	455	468	2.73

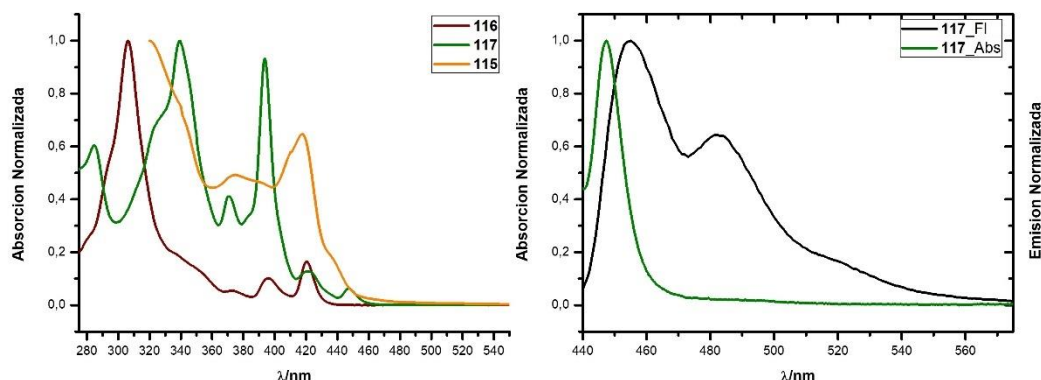


Figura 67. Espectros de absorción de los ciclótrimeros **115**, **116** y **117** (izda). Espectros de absorción y emisión del compuesto **117** (dcha).

En cuanto a los HPCs de geometría lineal, el análisis de los espectros de absorción UV-Vis (Figura 68 y Tabla 6) muestran, en primer lugar, valores de λ_{max} significativamente mayores que los de los correspondientes epoxiarenos precursores (Tabla 4). De hecho, como ya se mencionó en la sección 3.3.1.3, el desplazamiento batocrómico de la banda de menor energía de estos compuestos con respecto a las de los endóxidos precursores, que se ilustra en la Figura 68 dcha, para el endóxido **99b** y su derivado **106b**, puede considerarse como una evidencia de que se ha producido aromatización desoxigenativa y como un elemento de caracterización estructural de estos productos de los que, como ya mencionamos, no disponemos de espectros de RMN por su marcada insolubilidad.

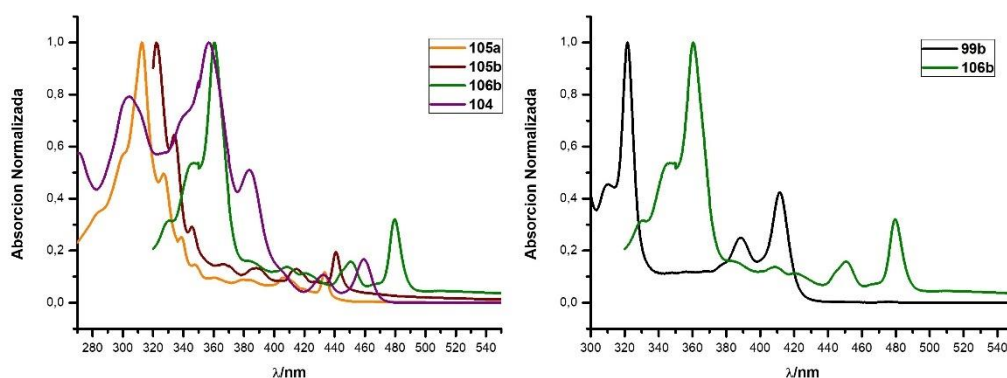
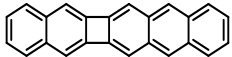
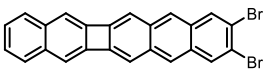
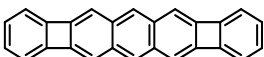
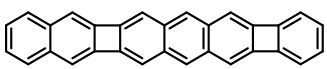
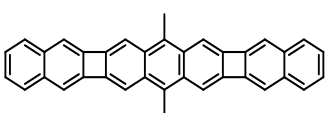
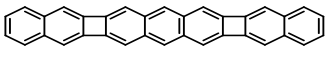
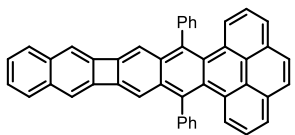
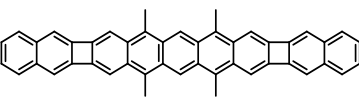


Figura 68. Espectros de absorción de CB-oligoacenos seleccionados (izda). Espectros absorción comparativo de **99b** y **106b** (dcha).

Otra observación relevante es que, al contrario de lo que ocurría en los epóxidos precursores, en los derivados aromatizados la longitud de onda de la banda de absorción de menor energía aumenta con el tamaño del sistema policíclico lineal, desde un máximo ≈ 433 nm para **105a**, hasta 479 nm para el **106b** o 780 nm para **112**. En

todos los casos, la absorción también se desplaza significativamente hacia el rojo con respecto a la del correspondiente cromóforo policíclico bencenoide contenido en cada estructura [antraceno ($\lambda_{\max} = 373$ nm), en **105**, **106**, **110** y **111**, pireno ($\lambda_{\max} = 372$ nm) en **104**, o pentaceno ($\lambda_{\max} = 610$ nm), en **112**], lo que muestra un importante grado de deslocalización electrónica a lo largo del esqueleto policíclico, a pesar de la presencia de los anillos de ciclobutadieno antiarómicos. En este sentido, resulta también significativo el hecho de que el compuesto **110**, conformado por un sistema central de antraceno unido a dos unidades de benzociclobutadieno, tiene su máximo de absorción de menor energía a 451 nm, desplazado hacia el rojo en relación con los compuestos **105a** y **105b** que contienen el mismo número de anillos bencenoides.

Tabla 6. Datos espectroscópicos de los CB-oligoacenos. [a] Máximo de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión en disolución. [d] Máximo de emisión en sólido. [e] Calculado a partir del λ_{onset} .

Entrada	CB-oligoaceno	λ_{\max} abs ^a (nm)	λ_{onset}^b (nm)	λ_{\max} em ^c (nm)	λ_{\max} em ^d (nm)	E_{Gap} opt. ^e (eV)
1	 105a	433	437			2.84
2	 105b	440	445	441		2.79
3	 110	451	460	451		2.70
4	 111	458	473	459		2.62
5	 106b	479	490	480	599	2.53
6	 106a			470	616	
7	 104	459	465	464	505	2.67
8	 112	780	790			1.57

Como se comentó en el apartado 3.3.1.3, el ensayo de la aromatización del compuesto **112** se monitorizó mediante el registro del espectro de absorción de una alícuota, con especial atención a la desoxigenación del disolvente, y la rapidez en la medida. La primera medida de absorción de este compuesto nos proporcionó un máximo de la banda de menor energía a 780 nm, una segunda medida sobre la misma alícuota muestra la desaparición de esta banda (Figura 69). La desaparición de esta banda concuerda con la inestabilidad que se esperaría del producto aromático, un pentaceno tetrasustituído por metilos.

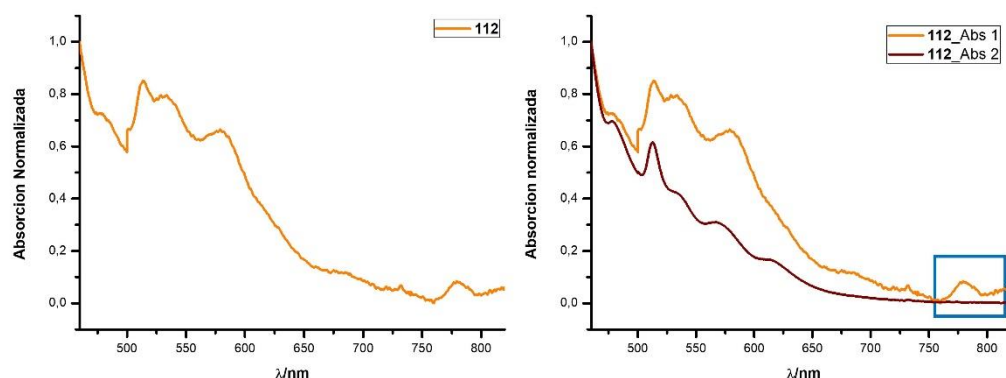


Figura 69. Espectro de absorción 1 del compuesto **112** (abajo izda). Comparación absorción 1 y absorción 2 del compuesto **112** (abajo dcha).

La Tabla 6 muestra también los valores de *gap* HOMO-LUMO calculados a partir del valor de λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía, que oscilan entre 2.84 eV para **105** y en torno a 2.50 eV para los compuestos **106**, significativamente mayores que los de los acenos de tamaño similar. Resulta interesante también el valor de *gap* estimado para **112**, oligoaceno con 11 anillos, conteniendo un sistema de pentaceno, aunque este dato habrá de revisarse cuando se lleve a cabo su generación y caracterización sobre superficie (colaboración con F. Moresco, TU Dresden).

En cuanto a los espectros de fluorescencia de los CBD-oligoacenos, destaca el desplazamiento de Stokes tan pequeño que se observa entre las bandas de absorción y emisión, con valores entre 0 y 1 nm. Como ejemplo representativo en la Figura 70, izda, se observa el solapamiento de la banda de menor energía del espectro de absorción (línea verde) y la banda de emisión medida en disolución (línea marrón) de **106b**. Esto resalta la rigidez en la estructura de este tipo de compuestos, que concuerda con los resultados obtenidos por Swager y colaboradores^{68a} quienes obtienen unos desplazamientos de Stokes entre 2 y 5 nm para sus moléculas sustituidas.

^{68a} (a) Parkhurst, R. R.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15351.

Para algunos compuestos se realizaron también medidas de fluorescencia en estado sólido, observando otra característica interesante, ya que las bandas de emisión en estos espectros presentaron grandes desplazamientos batocrómicos con respecto a las medidas realizadas en disolución. En los espectros de **106a** y **106b** representados en la Figura 70, vemos como las bandas de emisión en sólido (línea naranja) se desplazan a una longitud de onda significativamente mayor, ≈ 120 y ≈ 150 nm respectivamente, comparadas con las medidas en disolución. Esta característica puede constituir una evidencia preliminar de acoplamiento electrónico efectivo entre moléculas vecinas en estado sólido.²⁰⁵

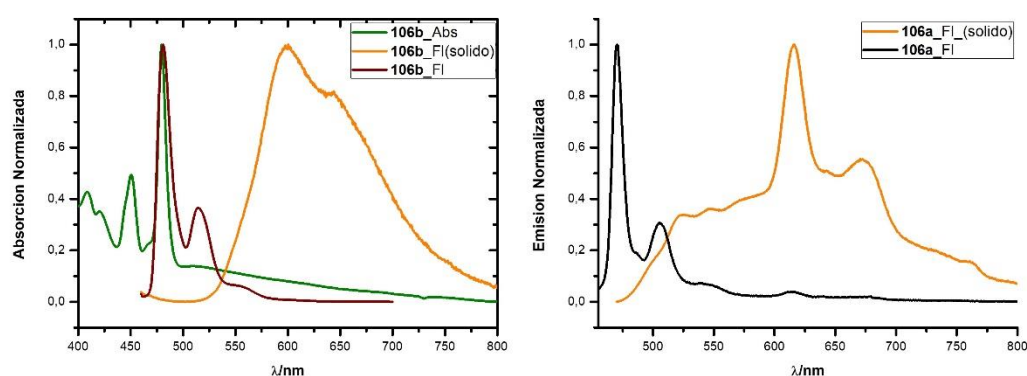


Figura 70. Espectros de absorción, fluorescencia en disolución y en sólido del compuesto **106b** (izda). Espectros de fluorescencia en disolución y en sólido de **106a** (dcha).

Las estructuras y propiedades de estos compuestos, también se estudiaron computacionalmente con el Prof. Agustín Cobas (Departamento de Química Orgánica, USC). Los *gaps* ópticos fueron analizados mediante cálculos TDDFT utilizando las funciones B3LYP y O3LYP con el conjunto de bases 6-311++G (d,p). Mientras que el cálculo con B3LYP condujo, como se esperaba, a valores de band gap sobreestimados, el uso del O3LYP predice *gaps* de energía más pequeños, que se encuentran en excelente concordancia con los valores experimentales obtenidos, dentro de un rango de $\pm 0,2$ eV para todos los compuestos estudiados (Tabla 7).

²⁰⁵ Roberts, S. T.; McAnally, R. E.; Mastron, J. N.; Webber, D. H.; Whited, M.T.; Brutchey, R. L.; Thompson, M. E.; Bradforth, S. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 6388.

Compuesto	$E_{\text{Gap (opt.)}}^{\text{a}}$ (eV)	$E_{\text{gap(calc)}}^{\text{b}}$ (eV)
115	2.73	2.67
104	2.73	2.75
116	2.90	3.09
110	2.70	2.82
105b	2.79	2.77
111	2.62	2.73
106b	2.53	2.54
112	1.57	1.74

Tabla 7. Valores de los band gap de los compuestos sintetizados. [a] Determinado experimentalmente. [b] Calculado mediante TDDFT/O3LYP/6-311+G(d,p).

En estos compuestos resulta también muy interesante estudiar cómo afecta la presencia de los anillos de ciclobutadieno a la aromaticidad/antiaromaticidad local y global en los sistemas policíclicos. Como se mencionó en la introducción, el cálculo de los NICS-XY²⁰⁶ se considera hoy en día como el método de elección para estimar la aromaticidad local en cada uno de los anillos de sistemas policíclicos conjugados, motivo por el que utilizamos este método en el estudio de nuestros HPCs con anillos de ciclobutadieno. Los cálculos se realizaron al nivel de teoría GIAO-B3LYP/6-311+G* y considerando solo las contribuciones del sistema π (π -only method). En todos los compuestos se obtuvieron valores positivos de NICS para los anillos de cuatro miembros, lo que indica su carácter antiaromático. El carácter paratrópico de los anillos de ciclobutadieno es más pronunciada en el compuesto **110** (NICS > 6 ppm), que tiene un único anillo de benceno fusionado como terminación del CBD-oligoaceno, y para los anillos fusionados angularmente en el estarfeno **115** y en el afeno **117** (NICS \approx 6 ppm). El sistema de bis(naftociclobuta)antraceno, estudiado previamente por Xia,^{70b} presenta valores NICS de 4 ppm para los anillos de ciclobutadieno, mientras en el bis(naftociclobuta)pentaceno **112** se alcanza el valor de NICS más bajo para los anillos de cuatro miembros (\approx 2 ppm), lo que sugiere un carácter menos antiaromático y una menor capacidad para interrumpir parcialmente la conjugación y estabilizar el sistema conjugado policíclico lineal.

Por otro lado, el carácter aromático de los diferentes anillos bencenoides presentes en cada una de las estructuras policíclicas, se ve afectado por la presencia de los anillos de ciclobutadieno antiaromáticos, que se asocia a un elevado grado de localización de enlace en los anillos fusionados. Para ilustrar este hecho en la Figura 71 se muestran

²⁰⁶ Gershoni-Poranne, R.; Stanger, A. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 5673.

^{70b} Jin, Z.; Teo, Y. C.; Teat, S. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933.

los NICS-XY de los 9 anillos que conforman los sistemas policíclicos **106a**, **117** y **115**, mientras que la Figura 72 muestra la comparativa en los valores de NICS de los HPCs lineales. Se observa en todos los casos que los anillos terminales son los menos afectados por la presencia de los CBD, ya que son los que muestran una mayor aromaticidad y los anillos bencénicos directamente unidos a los ciclobutadienos como los de menor carácter aromático. Es destacable que el anillo central de la unidad de antraceno del compuesto **106a** sea el que mayor carácter aromático presente, ya que en el antraceno esto no es así. Este hecho puede explicar también la reactividad que observamos en los intentos de acceder a este sistema (p. ej., la dificultad con la que nos encontramos al intentar oxidar el fenol **108**; sección 3.3.1.3)

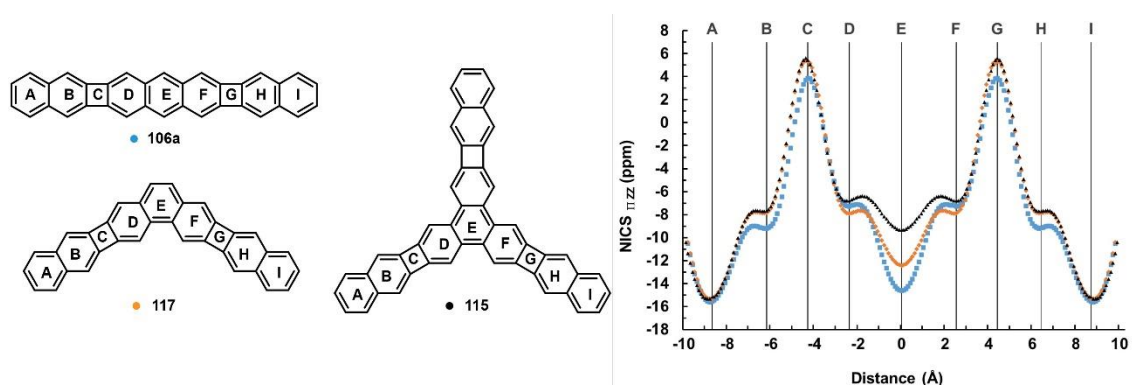


Figura 71. NICS-XY medidos en B3LYP/6-311+G(d,p) para los compuestos **106a**, **117**, **115**

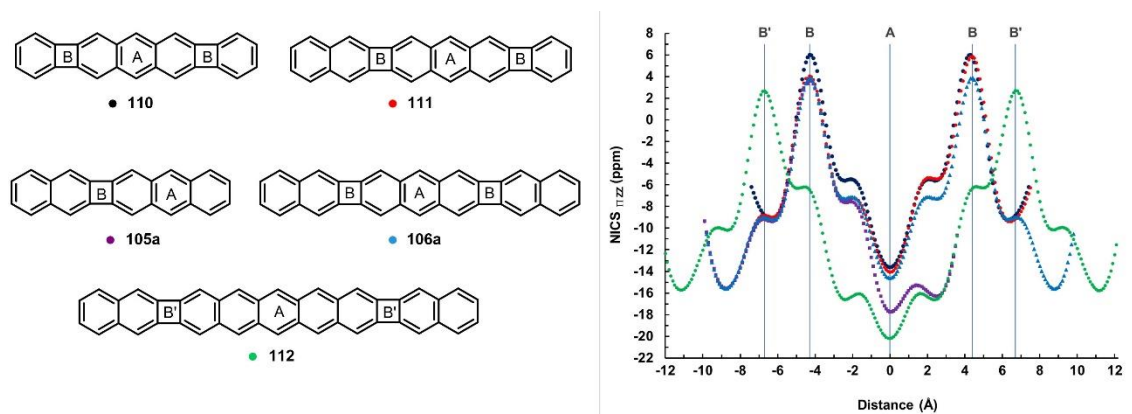


Figura 72. NICS-XY medidos en B3LYP/6-311+G(d,p) para los compuestos **105a**, **106a**, **110**, **111** y **112**.

Para visualizar las corrientes locales diatrópicas y paratrópicas inducidas por la aromaticidad y antiaromaticidad local de los anillos presentes en estas moléculas policíclicas, se realizaron cálculos, con el Dr. Manuel Ortuño (CiQUS, USC), de la anisotropía de la densidad de corriente inducida (*Anisotropy of the Induced Current Density* (ACID))²⁰⁷ En la Figura 73 se muestran los ACID-Plots del compuesto **110**,

²⁰⁷ (a) Herges, R.; Geuenich, D. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 3214 (b) Geuenich, D.; Hess, K.; Köler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3758.

donde la circulación de los vectores de densidad de corriente en sentido de las agujas del reloj (flechas negras) indican aromaticidad, mientras que los que se ven en sentido de circulación anti-horario (flechas rojas) indican antiaromaticidad.

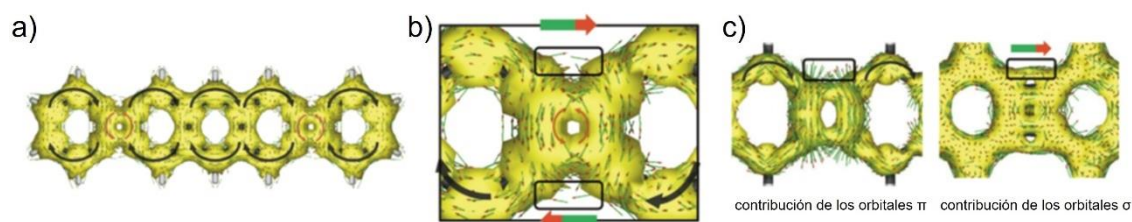


Figura 73. a) ACID plot de **110** en *isosurface value of xxx*. (b) Ampliación de la unidad de ciclobutadieno. (c) Contribución de los orbitales π y de los orbitales σ .

Como era de esperar, las unidades de benceno mostraron vectores de corriente en sentido de las agujas del reloj, mientras las corrientes observadas en los anillos de ciclobutadieno fueron en sentido contrario. Sin embargo, si nos fijamos más de cerca en los anillos de ciclobutadieno (Figura 73, b) se puede ver la presencia de vectores de densidad de corriente en el sentido de las agujas del reloj. Esto significa que la conjugación entre las unidades de benceno unidas por anillos de ciclobutadieno no está totalmente interrumpida, lo cual concuerda con nuestras observaciones experimentales, indicativas de un grado importante de deslocalización electrónica a lo largo del sistema policíclico. La Figura 73c también demuestra que estos vectores provienen de las contribuciones σ del anillo antiaromático. Los otros compuestos estudiados presentan características similares.

Del análisis de las propiedades ópticas de estos nuevos compuestos y de sus estudios computacionales podemos concluir que existe un grado significativo de conjugación extendida a través de las unidades de ciclobutadieno en estos sistemas policíclicos lineales. Este hecho nos permite postular a este tipo de compuestos como estructuras prometedoras para su uso como cables moleculares, lo que nos conduce al planteamiento de la síntesis modular de híbridos dador-aceptor con CBD-oligoacenos como sistemas puente.

3.4. Aproximación a la síntesis de híbridos dador-aceptor con puentes de tipo CBD-oligoacenos.

Los resultados descritos en la sección anterior demuestran que los HPCs con fusión lineal que incorporan anillos de ciclobutadieno (CBD-oligoacenos) son compuestos perfectamente estables, en particular en comparación con acenos de cadena larga, al verse parcialmente interrumpida la deslocalización de los electrones π por la presencia de los anillos de cuatro miembros. Aun así, mantienen un grado de conjugación

significativo a lo largo del sistema policíclico, como demuestran los valores de *gap* HOMO-LUMO (determinados experimentalmente y calculados) y el análisis de la anisotropía de la densidad de corriente inducida. Estas características, unidas a su estructura rígida, planar, los convierte en candidatos idóneos para comportarse como **cables moleculares**. En relación con esta aplicación potencial, decidimos abordar la construcción de híbridos dador-aceptor unidos por estos “cables” de tipo CBD-oligoaceno, para obtener especies capaces de experimentar procesos de transferencia electrónica fotoinducida con estados de separación de cargas de vida larga.

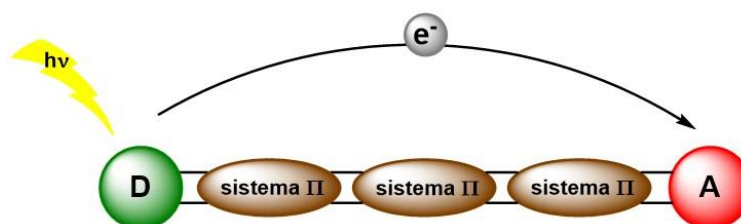


Figura 74. Esquema general de un híbrido dador-aceptor unido a través de CBD-oligoacenos.

De acuerdo con antecedentes de nuestro grupo de investigación que mencionaremos a continuación, nos planteamos sintetizar sistemas modelo con una unidad dadora muy sencilla basada en un trifenileno rico en electrones, y C_{60} como unidad aceptora. Por otra parte, los puentes de tipo CBD-oligoaceno podrían tener distinta extensión y estructura en función de la selección de piezas de construcción adecuadas, basadas en bisarinos derivados de bifenileno o de bifenilenos de conjugación extendida. Nos pareció particularmente interesante la síntesis de un híbrido como el que se muestra en la Figura 75, en el que la construcción del puente de oligoaceno se llevaría a cabo mediante secuencias de reacciones de Diels-Alder adecuadamente diseñadas, sobre el bisarino **6**, la síntesis de cuyo precursor se describió en el apartado 3.1.3.2.

Cabe señalar que el objetivo que aquí se plantea es muy ambicioso y que no ha sido posible desarrollarlo por completo en el marco temporal de este trabajo de tesis. Así, en este apartado describiremos resultados preliminares relacionados con la síntesis de los “bloques de construcción” requeridos, de acuerdo con el diseño propuesto, que servirán como base para la continuación del proyecto, en un futuro próximo, por parte de otros miembros del grupo de investigación.

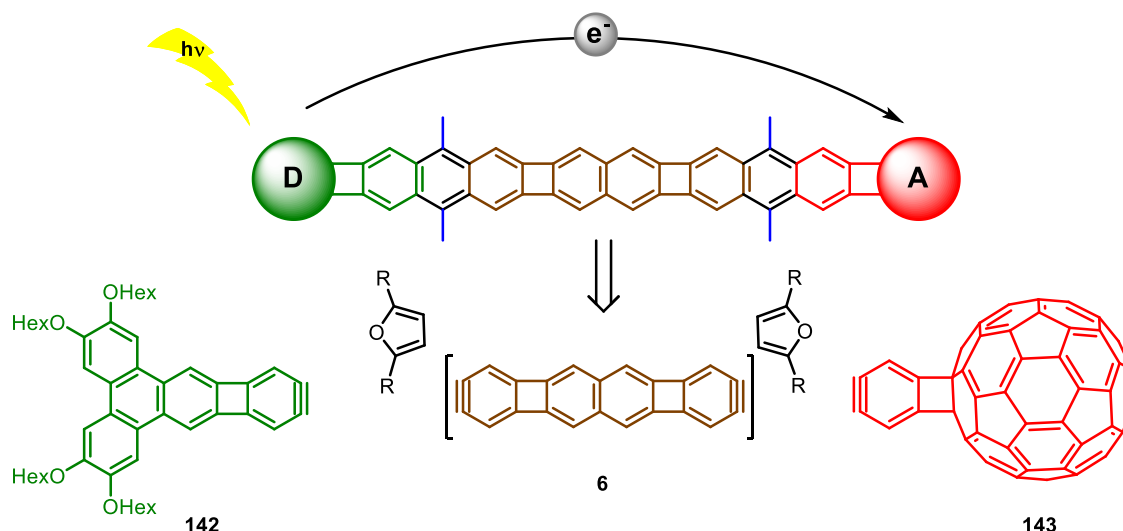


Figura 75. Propuesta de híbrido dador-aceptor y estrategia de síntesis.

3.4.1. Funcionalización de fullereno C₆₀ con arinos derivados de bifenilenos

El fullereno C₆₀, descubierto en 1985 por Kroto, Curl y Smalley,²⁰⁸ es un alótropo de carbono de estructura esférica al que, desde su descubrimiento, se le han atribuido innumerables aplicaciones derivadas de su elevada afinidad electrónica,²⁰⁹ su baja energía de reorganización,²¹⁰ su extraordinaria habilidad para el transporte de carga²¹¹ y su capacidad como aceptor de electrones en disolución.²¹²



Figura 76. Estructura del C₆₀

²⁰⁸ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.

²⁰⁹ Reed, C. A.; Bolskar, R. D. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075.

²¹⁰ a) Guldi, D. M.; Neta, P.; Asmus, K. D. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4617; b) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Akiyama, T.; Aoki, M.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 545; c) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537.

²¹¹ a) Kim, T. D.; Nam, S. Y.; Park, E. Y.; Cho, S.; Park and K. J. G.; Lee, K. S. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, 11, E44; b) Andersson, L. M. *Org. Electron.* **2011**, 12, 300; c) Gudaev, O. A.; Malinovsky, V. K.; Okotrub, A. V.; Shevtsov, Y. V. *Fullerene Sci. Technol.* **1998**, 6, 433; d) Jarrett, C. P.; Pichler, K.; Newbould, R.; Friend, R. H. *Synth. Met.*, **1996**, 77, 35; e) Frankevich, E.; Maruyama, Y.; Ogata, H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 39.

²¹² a) Arias, F.; Xie, Q.; Wu, Y.; Lu, Q.; Wilson, S. R.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6388; b) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050; c) Haufler, R. E.; Conceição, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1050.

Estas propiedades le confieren al fullereno un gran interés en el campo de los materiales moleculares, en concreto para su uso en células solares orgánicas,²¹³ empleándose como aceptor de carga en díadas dador-aceptor (D-A).²¹⁴ Hace unos años, en nuestro grupo de investigación, el Dr. Diego García²¹⁵ realizó un acercamiento a los sistemas dador-aceptor basados en afenos y C₆₀, y al estudio de cicloadiciones [2+2] entre arinos y fullereno, obteniendo por primera vez un precursor de arino derivado del C₆₀, el *fullerobencino* **143**.²¹⁶ Este arino singular puede ser una de las piezas adecuadas para la construcción de nuestros sistemas híbridos, de acuerdo con la propuesta que se muestra en la Figura 75. Pero en relación con el estudio que pretendemos abordar, nos interesa también estudiar las reacciones [2+2] del fullereno con arinos que contengan anillos de ciclobutadieno, como el 2,3-dideshidrobifenileno (**1**) y el 2,3-dideshidrobenzo[*b*]bifenileno (**4**).

La primera vez que se describió una reacción de cicloadición [2+2] entre el fullereno y un precursor de arino fue en 1992²¹⁷ cuando, de forma independiente, los grupos de Cook y de Ohashi publicaron la obtención de distintos poliaductos resultado de la reacción de fullereno con arinos generados a partir de los correspondientes carboxilatos de bencenodiazonio. Estudios posteriores exploraron la regioselectividad de las reacciones del bencino con los fullerenos C₆₀ y C₇₀.^{218,219} Con estos antecedentes, el Dr. Diego García ensayó la reacción [2+2] entre el fullereno y una serie de arinos de diversa complejidad estructural generados mediante el método de Kobayashi. Así tratando los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo con una fuente de ion fluoruro en presencia de fullereno C₆₀ obtuvo compuestos como los representados en la Figura 77, derivados de precursores de arinos descritos en nuestro grupo de investigación anteriormente²²⁰ o en bibliografía por otros grupos.²²¹ En particular, los dos ejemplos que se muestran en la figura 77 presentan sustituyentes alcoxilo, de carácter dador, sobre la unidad de areno.

²¹³ a) Mi, D.; Kim, J. H.; Un, H.; Xu, F. Hwang, D. H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 1064; b) Li, C. Z.; Yip, H. L.; Jen, A. K. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4161.

²¹⁴ a) Guldi, D. M.; Illescas, B. M.; Atienza, C. M.; Wielopolski, M.; Martín, N. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1587; b) Kirner, S.; Sekita, M.; Guldi, D. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1882.

²¹⁵ García, D. Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, **2015**.

²¹⁶ García, D.; Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. A.; Peña, D.; Guitián, E.; Bailey, S.; Al-Galiby, Q.; Noori, M.; Lambert, C. J.; Pérez, D.; Martín, N. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 6677.

²¹⁷ a) Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Dilettato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069; b) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 2333.

²¹⁸ Ishida, T.; Shinozuka, K.; Nogami, T.; Sasaki, S.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 317.

²¹⁹ a) Meier, M. S.; Wang, G. W.; Haddon, R. C.; Brock, C. P.; Lloyd, M. A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2337; b) Gyoungsik, K.; Cheol, L. K.; Jonggi, K.; Jungho, L.; Myeon, L. S.; Chul, L. J.; Hwa, S. J.; Youl, C. W.; Changduk, Y. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 7354.

²²⁰ a) Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7028; b) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

²²¹ Lynett, P. T.; Maly, K. E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3726.

Además, las cadenas alquílicas largas (grupos hexiloxi) confieren solubilidad a los aductos y permiten su manejo en disolución.

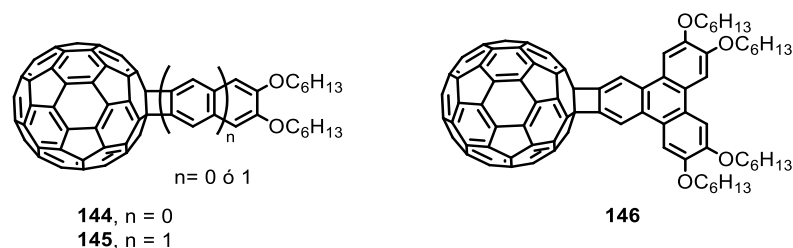
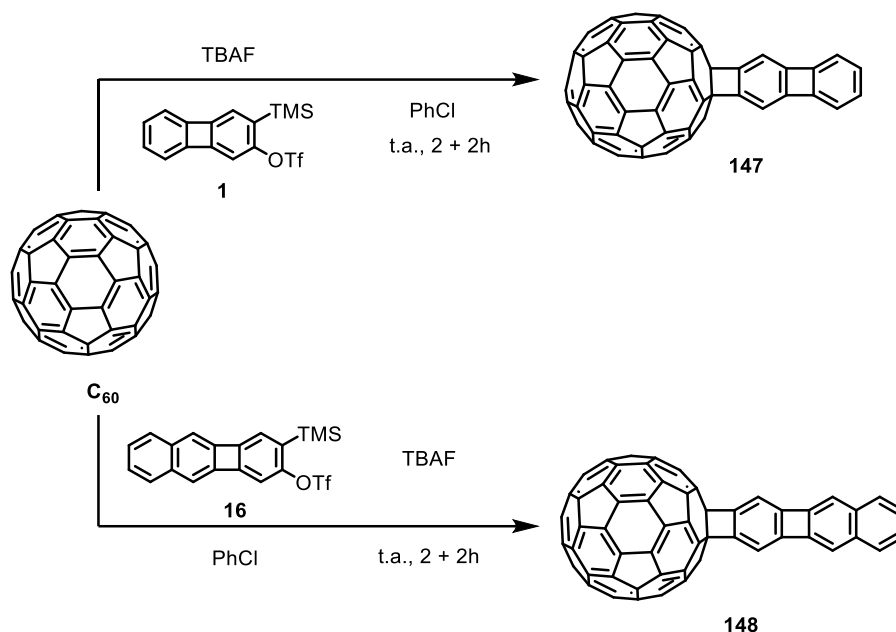


Figura 77. Aductos areno-fullereno con unidades aromáticas dadoras de electrones

Estos compuestos presentaron unas propiedades electrónicas prometedoras, en particular el aducto **146**. En concreto, el estudio fotofísico de este compuesto mediante espectroscopia de absorción transitoria resuelta en el tiempo muestra que, tras la irradiación con luz, se forma una especie con estado de separación de carga, con tiempos de vida en el rango de 157 ps en tolueno (132 ps en benzonitrilo), evidencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida.

Este interesante resultado, aún pendiente de publicación, es en el que nos basamos para la selección de las unidades dadora y aceptora en el diseño que se mostró en la Figura 75. Por otra parte, la sustitución del simple puente de ciclobuteno existente entre las unidades dadora y aceptora en **146** por unidades de CBD-oligoaceno permitiría, de acuerdo con nuestra hipótesis, mantener la capacidad de transferencia electrónica aumentando, a la vez, la distancia entre las unidades D-A, lo que podría dar lugar a especies con separación de cargas de tiempos de vida más largos, de potencial interés en el campo de los dispositivos fotovoltaicos.

Como ya mencionamos, para avanzar en la evaluación de la viabilidad de este proyecto decidimos estudiar la reacción de los precursores de bifenilino **1** y benzo[*b*]bifenilino **4**, cuya síntesis se describió en el apartado 3.1, con el C₆₀. Se siguió un procedimiento experimental similar al desarrollado por el Dr. Diego García, así sobre una disolución de fullereno y precursor de arino (**2** o **16** respectivamente) en clorobenceno, se adicionó de manera controlada una disolución de TBAF anhidro (Esquema 89), obteniendo el aducto **147**, derivado del bifenileno, en un 17 % de rendimiento (38 % en base al C₆₀ consumido) y el aducto **148**, derivado del benzo[*b*]bifenileno, en un 14% de rendimiento (39 % en base al C₆₀ consumido). Los rendimientos son análogos a los obtenidos en las reacciones de C₆₀ con otros arino.



Esquema 89. Reacción del C₆₀ con los precursores **1** y **16**.

Estos productos fueron caracterizados en base a sus espectros de ¹H RMN y de masas, que proporcionó la medida de masa exacta. En el caso del aducto **147**, se registró un primer espectro de protón utilizando CDCl₃, como disolvente deuterado, de este modo se visualizaron dos multipletes con un desplazamiento químico entre 6.80 y 6.95 ppm que corresponderían al anillo de benceno externo del bifenileno, pero no se observaba el singlete perteneciente al benceno interno, lo cual se atribuyó al solapamiento con la propia señal del disolvente. El registro del espectro en CD₂Cl₂ confirmó nuestra suposición, apareciendo el singlete del anillo interno a 7.26 ppm. Estos datos también nos indican que el fullereno reaccionó a través de un enlace [6,6] ya que el aducto presenta un plano de simetría. Los datos obtenidos en espectrometría de masas concuerdan con el producto deseado.

El aducto **148** se caracterizó de manera análoga, realizando el análisis de ¹H RMN empleando como disolvente una mezcla de CS₂ y CD₂Cl₂. El espectro presentó tres señales en la zona aromática cuyas integrales y desplazamientos químicos concuerdan con los esperados para el compuesto **148**. El análisis mediante espectrometría de masas (APCI) proporcionó la masa exacta del producto deseado.

Para poder comparar las propiedades de estos nuevos compuestos con los análogos descritos por el Dr. Diego García, se estudiaron mediante voltametría cíclica las propiedades redox que presentaban. Este estudio se realizó de manera análoga en una disolución acetonitrilo-tolueno (1:5), utilizando como electrolito Bu₄NF₆ en una disolución 0.1M y Fc/Fc⁺ como patrón interno. En nuestro caso se consiguió registrar

hasta 5 procesos de reducción en los aductos sintetizados (Figura 78), no llegando a observar un sexto potencial de reducción, ni ningún proceso de oxidación reversible.

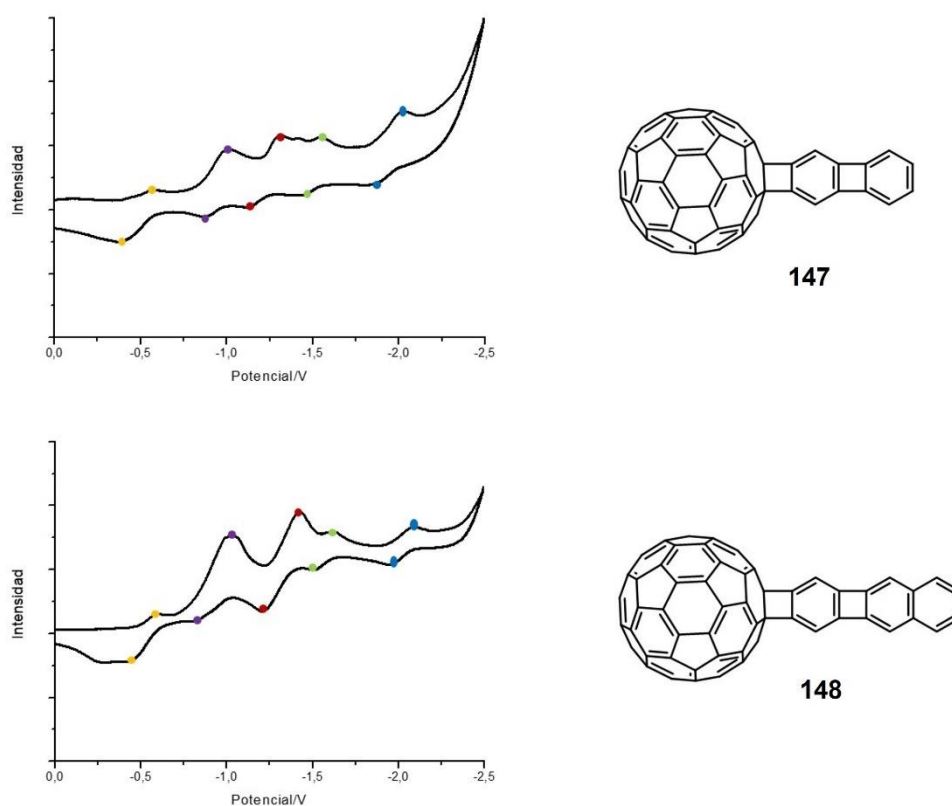
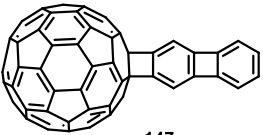
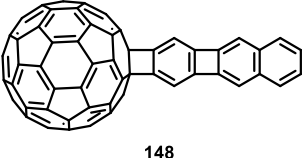
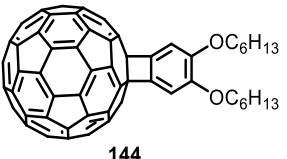
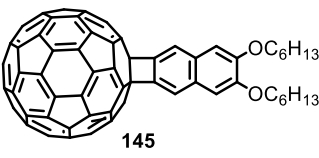
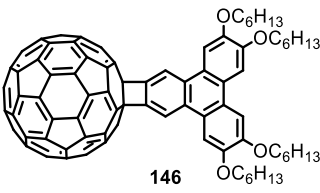


Figura 78. Voltamograma cíclico (reducción) de los aductos **147** y **148**, medidos en una mezcla de acetonitrilo-tolueno (1:5) con Bu_4NF_6 (0.1M) como electrolito.

Los resultados que se obtuvieron de estas medidas de voltametría cíclica, se representan en la Tabla 8, en la que se muestran los valores bibliográficos del fullereno (entrada 1, Tabla 8), los obtenidos para los aductos derivados de bifenilenos (entradas 2-3, Tabla 8) y los de los aductos obtenidos por el Dr. Diego García (entradas 4-6, Tabla 8). Cabe destacar la similitud de los dos primeros potenciales de reducción de nuestros aductos y los del C_{60} puro.²²²

²²² Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593.

Tabla 8. Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los aductos de C₆₀.

Entrada	Aducto	E _{ox} (V)	E _{red1} (V)	E _{red2} (V)	E _{red3} (V)	E _{red4} (V)	E _{red5} (V)
1	C ₆₀	1.26	-0.98	-1.37	-1.87	-2.35	-2.85
2	 147		-0.92	-1.38	-1.66	-1.94	-2.38
3	 148		-0.96	-1.37	-1.76	-2.00	-2.46
4	 144		-1.07	-1.49	-2.05		
5	 145		-1.06	-1.48	-2.04		
6	 146	0.72	-1.02	-1.44	-1.98	-2.42	

Con estos datos electroquímicos se calcularon los valores de los niveles de energía E_{LUMO}, comparándolos nuevamente con los obtenidos por el Dr. Diego García²²³

En el caso de los aductos derivados de bifenilenos nos encontramos con valores cercanos a los del fullereno, pero ligeramente menores (entrada 1-2, Tabla 9). Lo que

²²³ García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; de Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643.

parece indicar que la introducción de sistemas de tipo bifenileno a través de reacciones de cicloadición (2+2) no parece influenciar de manera significativa al orbital LUMO.

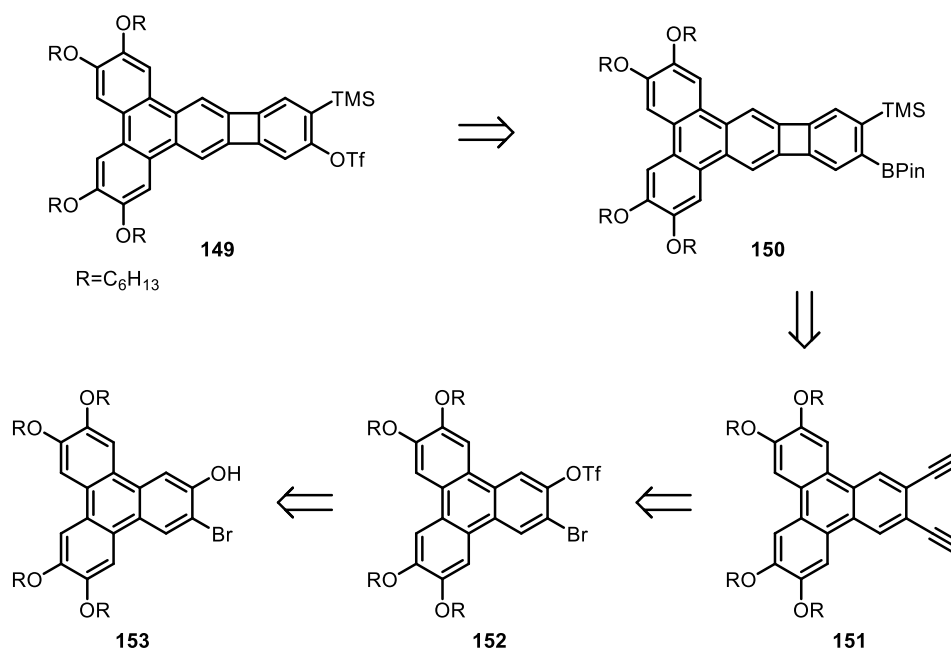
Tabla 9. Cálculo de los orbitales frontera de los aductos sintetizados en base a los datos electroquímicos obtenidos en las voltametrías cíclicas.

Entrada	Aducto	$E_{\text{HOMO}} \text{ (V)}$	$E_{\text{LUMO}} \text{ (V)}$	$E_{\text{Gap elect.}} \text{ (V)}$
1	147	-	-3.88	-
2	148	-	-3.84	-
3	144	-	-3.72	-
4	145	-	-3.74	-
5	146	-5.52	-2.42	1.75

3.4.2. Síntesis del precursor de arino 149

De acuerdo con el diseño molecular propuesto en la Figura 75 los componentes del híbrido D-A propuesto serían una unidad aceptora derivada del fullerobencino **143**, previamente sintetizado en nuestro grupo de investigación,²¹⁶ un puente de CBD-oligoaceno formado mediante reacciones de Diels-Alder sucesivas del bisarino **6**, cuyo precursor se sintetizó en el marco de este trabajo de tesis (ver apartado 3.1) y una unidad dadora que ensamblaríamos por reacción de un arino **142**, derivado de un benzociclobuta[*b*]trifenileno, adecuadamente funcionalizado con grupos alcoxilo de cadena larga que aportarían solubilidad e incrementarían el carácter dador del núcleo aromático. En este apartado se aborda la síntesis del precursor de este arino, que constituye en sí mismo un reto importante, en base al análisis retrosintético que se muestra en el Esquema 90, en el que la etapa clave sería la construcción del anillo de cuatro miembros mediante una cicloadición [2+2+2] catalizada por Co(I) del diino **151** con un alquino adecuado).

²¹⁶ García, D.; Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. A.; Peña, D.; Guitián, E.; Bailey, S.; Al-Galiby, Q.; Noori, M.; Lambert, C. J.; Pérez, D.; Martín, N. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 6677.

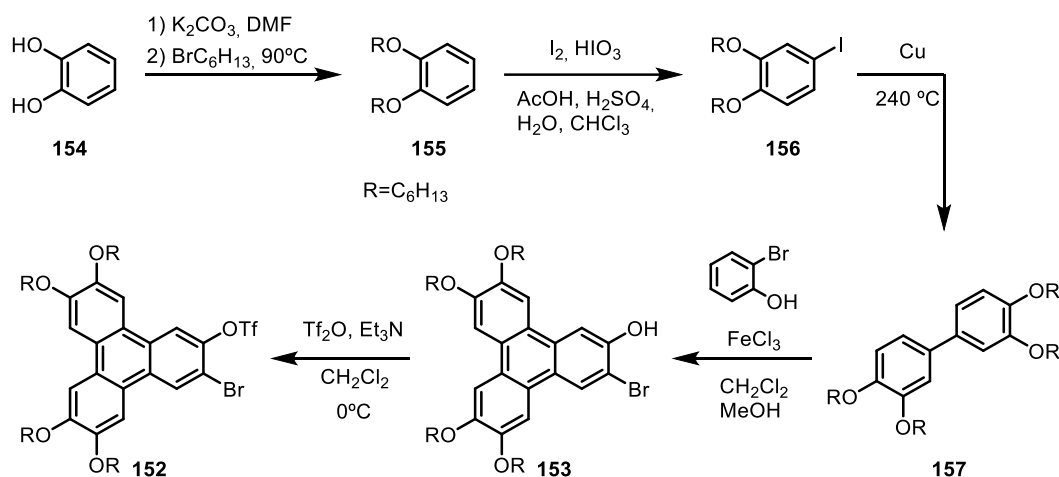


Esquema 90. Esquema retrosintético para la obtención de **149**.

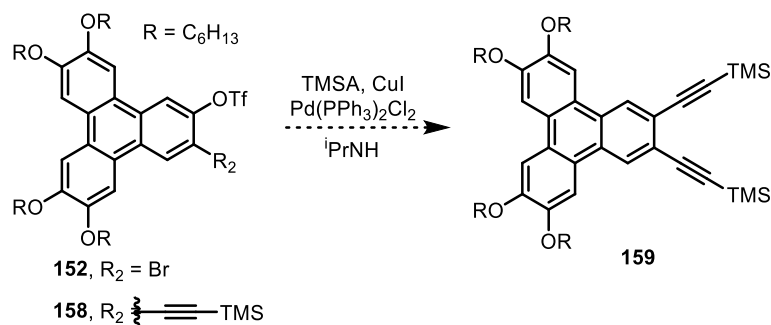
Para la síntesis del bromotriflato **152** modificó parcialmente una ruta sintética previamente utilizada en nuestro grupo de investigación para la síntesis de un precursor de trifenilino.²²⁴ En primer lugar, se trató el catecol **154** con carbonato potásico y 1-bromohexano obteniendo de manera cuantitativa el 1,2-bis(hexiloxi)benceno **155**, que se hizo reaccionar con I₂ y HIO₃ en una mezcla ácida, consiguiendo aislar el 4-yododerivado **156** con un 73 % de rendimiento. El compuesto **156** se calentó a elevada temperatura en presencia de Cu para realizar un acoplamiento de tipo Ullmann, proporcionando el bifenilo **157** con un 60 % de rendimiento (Esquema 91). El siguiente paso de reacción fue la construcción del núcleo de trifenileno mediante una ciclación intermolecular entre el *o*-bromofenol y el compuesto **157** en presencia de FeCl₃ consiguiendo el 3-bromotrifenileno-2-ol (**153**) con un rendimiento moderado del 39 %.

Con el bromofenol **153** en nuestras manos, se procedió a la triflación del alcohol por tratamiento con trietilamina y anhídrido triflico, aislando el triflato **152** con un 92 % de rendimiento. Este nuevo producto fue caracterizado por RMN y espectrometría de masas, obteniendo resultados que nos confirmaron la estructura de la molécula deseada.

²²⁴ Romero, C. Tesis doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, **2008**.

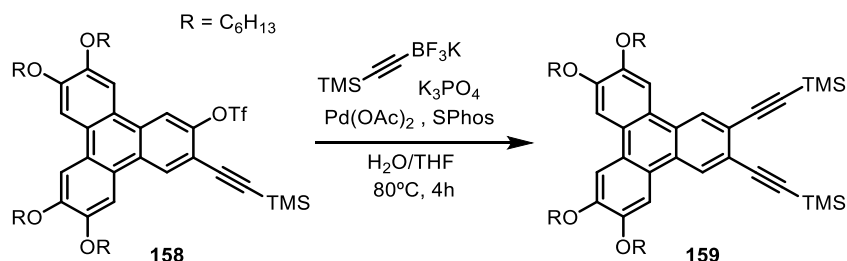
Esquema 91. Síntesis del bromotriflato **152**.

Una vez se consiguió obtener de manera eficiente el producto **152**, sustrato sobre el que se podría realizar un doble acoplamiento de tipo Sonogashira, se procedió al estudio de esta reacción (Esquema 92). En primer lugar, se sometió al compuesto **152** a condiciones estándar de acoplamiento de Sonogashira y, así, se trató **152** con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI y TMSA en una mezcla 1:1 de THF-DIPA a 50°C , lo que dio lugar al aislamiento del diino deseado **159** con un 32 % de rendimiento, junto a la obtención del producto **158** de monoacoplamiento a través del Br, con un 60 % de rendimiento (entrada 1, Tabla 10). Se aumentó la temperatura a 80°C , obteniendo, sorprendentemente, como producto único el compuesto **158**, con un rendimiento mayor, del 90 % (entrada 2, Tabla 10). Se estudió el acoplamiento sobre el triflato, partiendo del producto ya monoacoplado **158**, en las mismas condiciones que en la entrada 1, obteniendo un 20 % del producto deseado **159** y recuperando el 70 % del material de partida **158** (entrada 3, Tabla 10). Tampoco se obtuvo el resultado esperado cuando se utilizó LiCl como aditivo (entrada 4), ni cuando se llevó a cabo la reacción en DMF y a mayor temperatura, condiciones en las que se aisló **159** con un pobre rendimiento del 13 %, no consiguiendo identificar otros subproductos de la reacción (entrada 5, Tabla 10).

Esquema 92. Reacción de acoplamiento de tipo Sonogashira para la obtención del compuesto **159**.Tabla 10. Pruebas de acoplamiento de tipo Sonogashira para la obtención de **159**

Entrada	MP	T ^a ° C	Disolvente	Aditivo	η_{di} %	η_{mono} %
1	152	50	THF	--	32	60
2	152	80	THF	--	--	91
3	158	50	THF	--	20	70
4	158	50	THF	LiCl	--	--
5	158	120	DMF	--	13	--

Al presentar una reactividad tan baja el compuesto **152** frente a las condiciones de Sonogashira se decidió probar un tipo de acoplamiento distinto. Tras una búsqueda bibliográfica se decidió ensayar un acoplamiento de tipo Suzuki con un alquínilborato adecuado. El alquino seleccionado fue un derivado de un trifluoroborato de potasio y se utilizaron condiciones de reacción similares a las de Roulland²²⁵ (Esquema 93). Bajo estas condiciones se consiguió el producto deseado con un excelente 85 % de rendimiento.

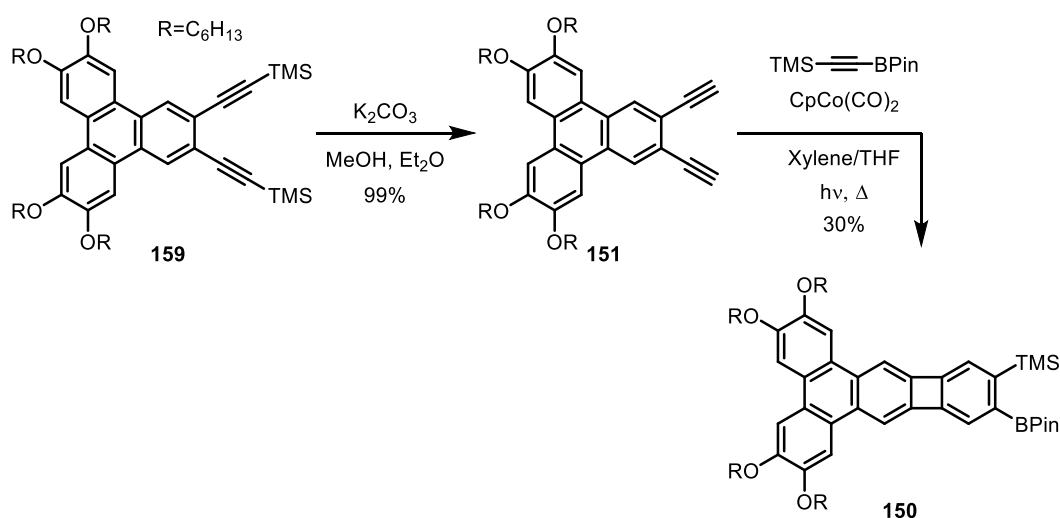
Esquema 93. Reacción de tipo Suzuki para la obtención del compuesto **159**.

Se estudió entonces el doble acoplamiento mediante esta metodología sobre el bromotriflato **152**, no obteniendo los resultados deseados. Utilizando las mismas condiciones recuperamos el material de partida **152** de forma cuantitativa, aumentando

²²⁵ Bugaut, X.; Guinchard, X.; Roulland, E. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8190.

el tiempo de reacción a 16 horas conseguimos un 12 % de producto, no identificando ningún otro producto.

Tras la doble desililación de **159** que conduce de manera cuantitativa al diino **151**, se llevó a cabo la cicloadición [2+2+2] catalizada por cobalto con el alquinilboronato **37**, obteniendo el compuesto **150** con un 30 % de rendimiento (Esquema 94).



Esquema 94. Desililación del compuesto **159** y posterior cicloadición [2+2+2].

Este compuesto fue caracterizado mediante RMN, observando en el experimento de protón los singletes característicos de los grupos BPin y TMS a 1.36 y 0.36 ppm respectivamente, que integran por 12 H y 9 H, además de 5 señales en la zona aromática de las cuales 4 integran por un protón cada una y una de ellas integra por 4 H, así como las señales de las cadenas hexilo (Figura 79).

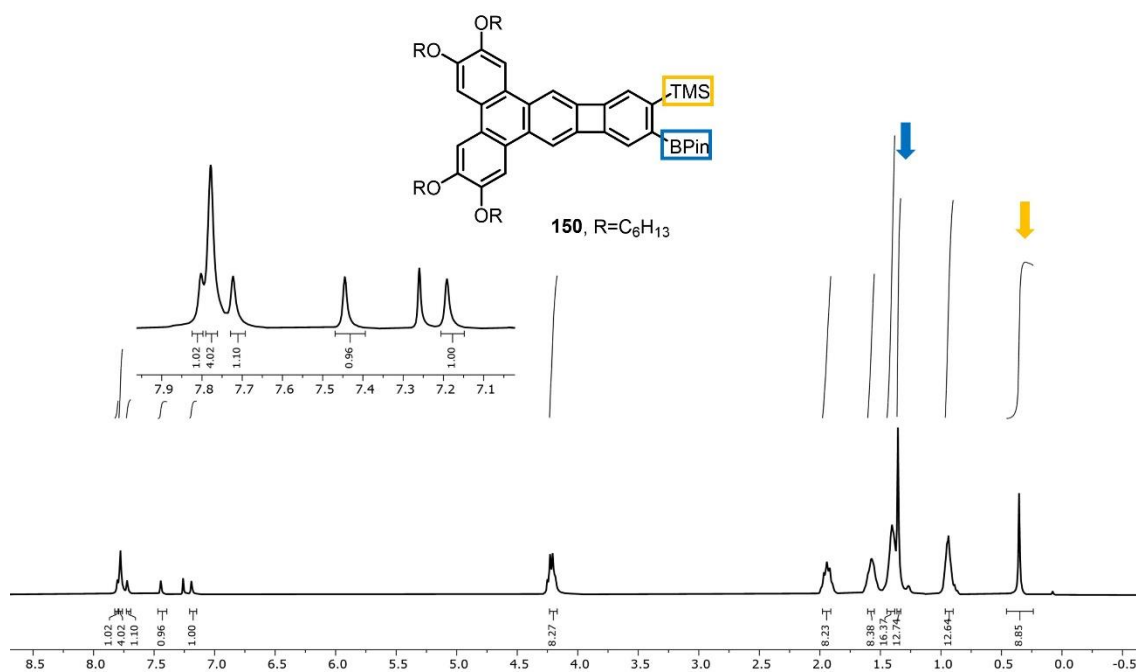
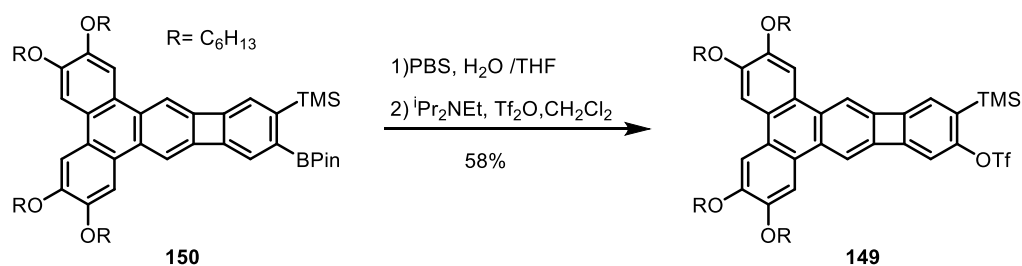


Figura 79. ^1H RMN del compuesto **150**.

Procedimos a continuación a la oxidación del boronato **150** y a la triflación del fenol resultante. Así, sobre una disolución de perborato sódico en agua se añadió el compuesto **150** disuelto en THF (Esquema 95), se siguió mediante cromatografía en capa fina, observando que trascurrida una hora el material de partida se había consumido por completo y se veía un único producto más polar. Se elaboró la reacción y el crudo de reacción resultante se redisolvió en diclorometano seco y sobre él se añadió diisopropiletilamina recién destilada y anhídrido triflórico, a baja temperatura y de manera secuencial. De esta forma se consiguió aislar el nuevo precursor de arino **149** con un 58 % de rendimiento (Esquema 95)

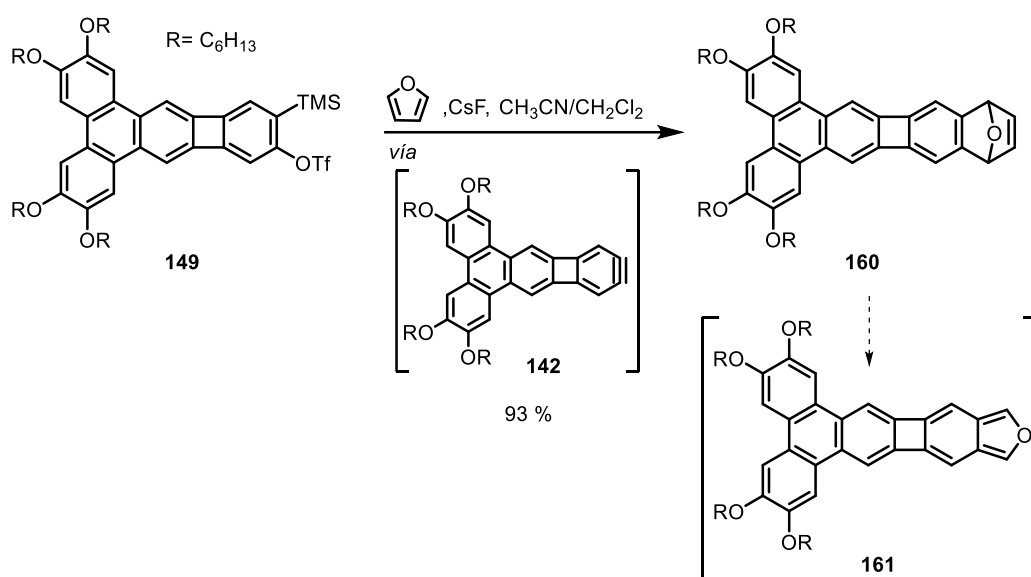


Esquema 95. Obtención del precursor de arino **149**.

Este nuevo compuesto fue caracterizado nuevamente mediante resonancia magnética nuclear y espectrometría de masa. Se observa la desaparición de las señales correspondientes al grupo BPin, tanto en el experimento de protón como en los de carbono, además se detecta la aparición de una señal característica del grupo OTf en

^{19}F RMN. El análisis mediante espectrometría de masas nos proporcionó la medida de masa exacta del producto.

Una vez sintetizado este nuevo triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo de estructura compleja, se decidió demostrar su eficacia como precursor del arino **142** y la reactividad de éste como dienófilo en reacciones de cicloadición [4+2] con dienos simples como el furano. Se sometió el compuesto **149** a reacción con CsF en presencia de furano, en una mezcla 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, debido a la insolubilidad que mostró el precursor de arino en CH_3CN . La reacción condujo a la obtención del aducto **160** con un extraordinario 93% de rendimiento (Esquema 96), lo que indicó que la generación de este nuevo arino bajo las condiciones de reacción descritas es altamente eficaz.



Esquema 96. Prueba de la generación del arino **142**

Este producto fue fácilmente identificable por resonancia magnética de protón, donde se evidenció la aparición de un singlete a un desplazamiento químico de 5.64 ppm, señal característica de los hidrógenos en cabeza de puente de los endóxidos de este tipo (Figura 80), además de la desaparición de la señal del grupo TMS.

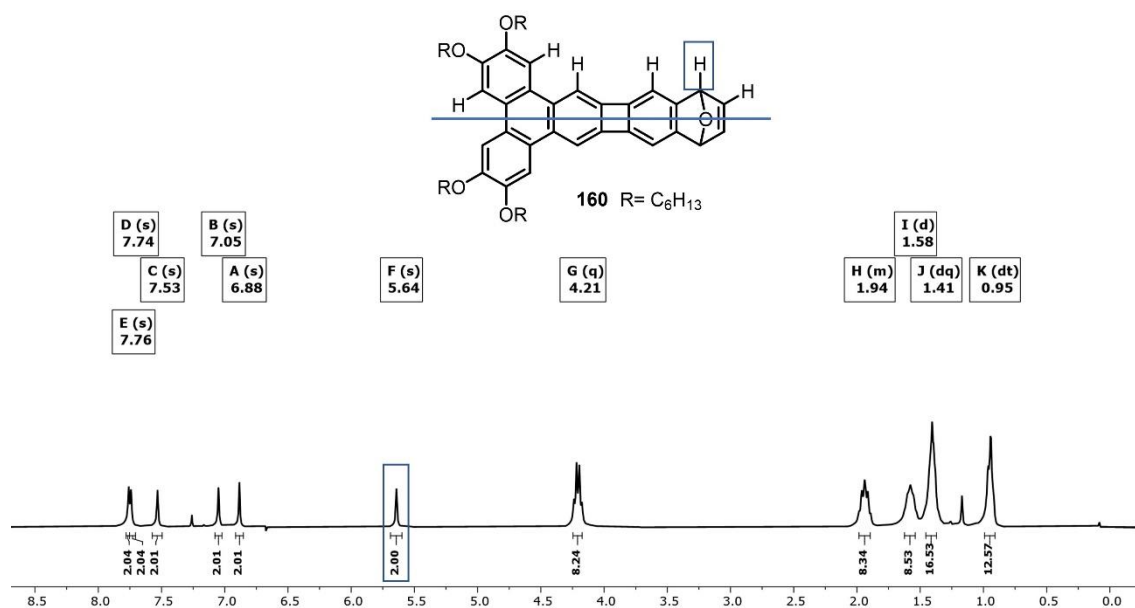
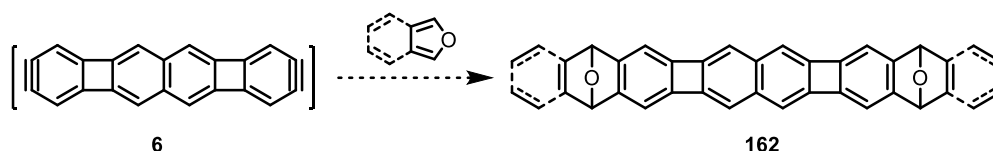


Figura 80. 1H RMN del compuesto **160**.

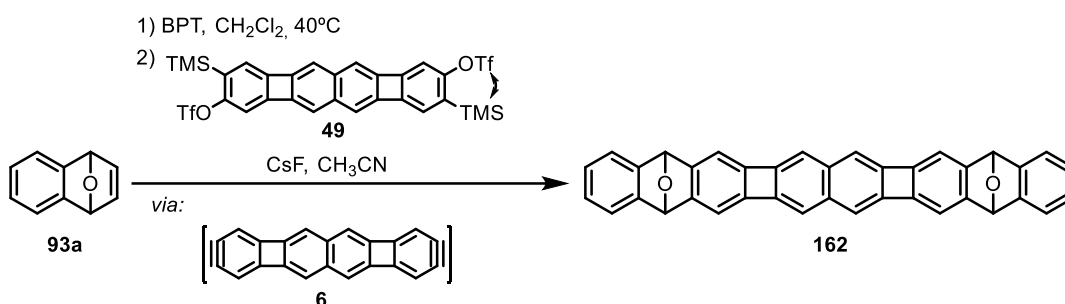
Se logro, así la síntesis de un nuevo precursor de arino con una unidad de trifenileno en su estructura, unida mediante un anillo de cuatro miembros a otra unidad de benceno, de manera eficiente. Cabe destacar que, de acuerdo con nuestra experiencia previa, el endóxido **160**, producto de la captura de **142** con furano, podrá generar con facilidad el isobenzofurano **161**. Ambas especies, el arino **142** (con carácter dienófilo) y el isobenzofurano **161** (dieno), constituyen *building blocks* excelentes para la incorporación de HPAs dadores de electrones en estructuras policíclicas conjugadas complejas con anillos de ciclobutadieno, incluyendo las díadas D-A que constituyen el objetivo final de esta línea de trabajo.

3.4.3. Estudio preliminar del bisarino **6** y de su aplicación para la construcción de CBD-oligoacenos como puentes en díadas D-A.

Los puentes de unión de la parte dadora y la parte aceptora del sistema híbrido que se plantearon fueron estructuras de tipo CBD-acenos de longitud media-larga, que de acuerdo con el modelo propuesto en la Figura 75 podrían construirse mediante reacciones de cicloadición [4+2] secuenciales del bisarino **6**. Procedimos por tanto a estudiar la eficacia del bistriflato **49** (mezcla de isómeros) para generar el bisarino **6** mediante experimentos de captura con dienos sencillos como el furano o el isobenzofurano (Esquema 97).

Esquema 97. Pruebas de captura del bisarino **6**.

Se realizó un primer intento de generación del bisarino **6** en presencia de isobenzofurano. Esta reacción nos proporcionaría un precursor de CBD-oligoaceno de 10 anillos tipo antraceno:CBD:naftaleno:CBD:antraceno, que sería de gran interés para realizar un estudio comparativo con los CBD-oligoacenos descritos en el apartado 3.2, en los que el núcleo central siempre era un antraceno. Para ello se trató el endóxido **93a** con 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (BPTZ), y se comprobó la total desaparición del compuesto **93a**, añadiendo sobre la mezcla de reacción resultante el precursor de arino **49** (mezcla de regioisómeros) y una fuente de ion fluoruro (Esquema 98)

Esquema 98. Intento de generación del bisarino **6**.

El análisis de esta reacción fue complejo, pues los datos extraídos de su espectro de ^1H RMN no parecían coincidir completamente con el producto deseado, sin embargo, el análisis mediante espectrometría de masas proporcionó la masa exacta del producto deseado (Figura 81). La baja solubilidad del producto y su aparente falta de estabilidad impidieron su adecuado aislamiento y caracterización.

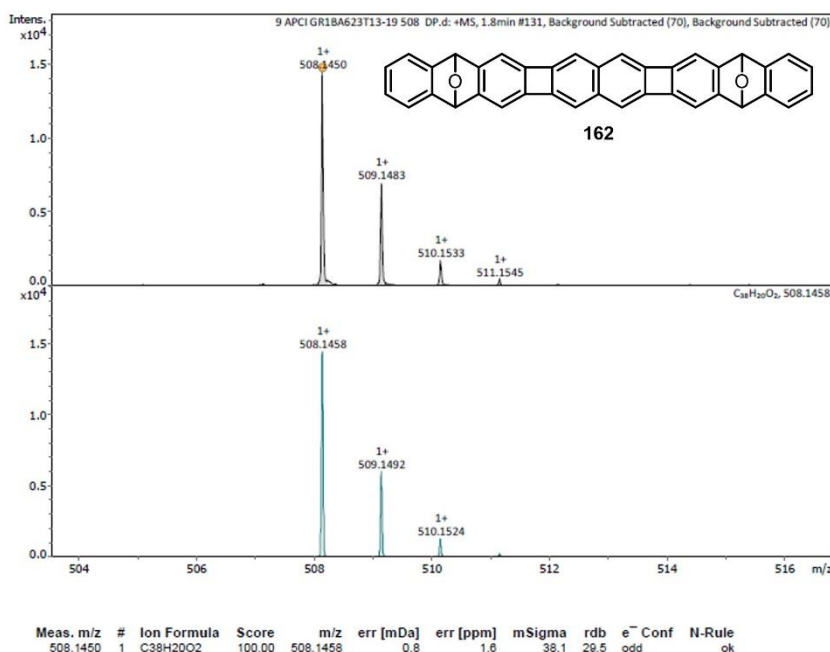
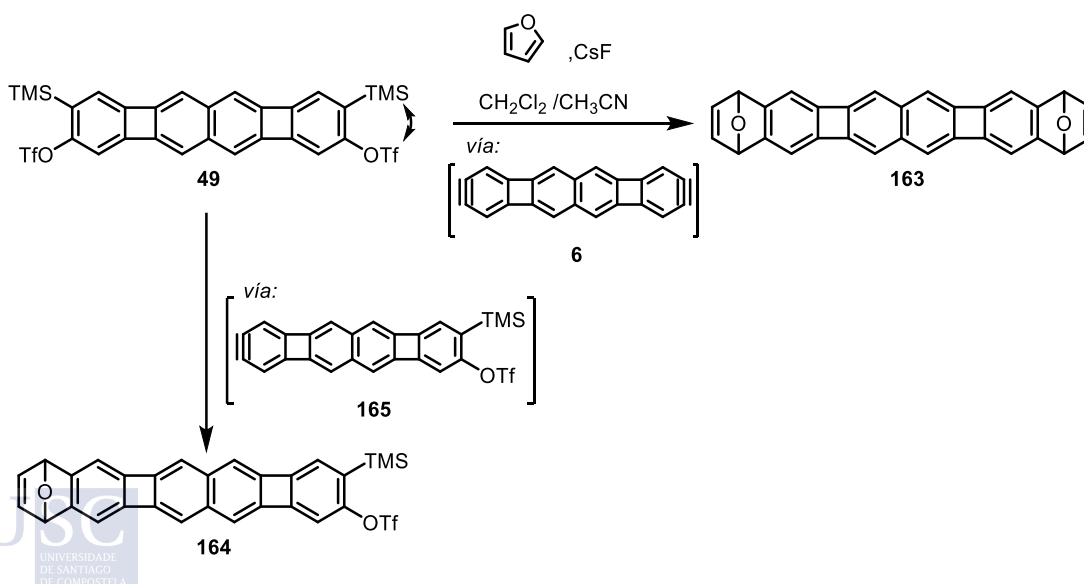


Figura 81. Medida de masa exacta (APCI-DIP-TOF) del compuesto **162**.

Los resultados obtenidos sugerían la generación del nuevo bisarino derivado del bifenileno[2,3-*b*]bifenileno, aunque debido a las dificultades encontradas en su aislamiento y purificación no se pudo determinar el rendimiento de la doble cicloadición [4+2].

Simplificamos el experimento de captura del bisarino, estudiando la reacción entre el bistriflato **49** y furano en presencia de CsF en exceso (Esquema 99).



Esquema 99. Reacción de atrapado del precursor de bisarino **6**

Aunque el análisis mediante espectrometría de masas del crudo de reacción permitió detectar la presencia del bisendoxido **163**, después de la purificación mediante cromatografía en columna solo se consiguió aislar un producto cuyo espectro de ¹H

RMN presentó 7 señales, 5 de ellas en el intervalo 6.5-7.5 ppm, otra a 5.61 ppm, desplazamiento característico de los H en cabeza de puente de los endóxidos y una señal próxima a 0 ppm, característica de un grupo TMS, cuyas integrales coincidían con las esperadas para el producto **164**, resultado de la generación y atrapado de una única insaturación arínica. El espectro de ^{19}F RMN evidenció la presencia de F en la molécula, correspondiente al grupo triflato, y la espectrometría de masas de alta resolución nos confirmó la identidad del producto **164** (Figura 82). El monoendóxido **164** se aisló con un 31 % de rendimiento y su obtención es, sin duda, un resultado interesante, ya que permite avanzar la posibilidad de la generación secuencial de las dos insaturaciones arínicas a partir de **49** y, por tanto, el ensamblaje de este sintón bisarínico a distintos dienos para la obtención de bisaductos asimétricos, aspecto que puede ser clave en nuestro diseño de síntesis de los híbridos D-A.

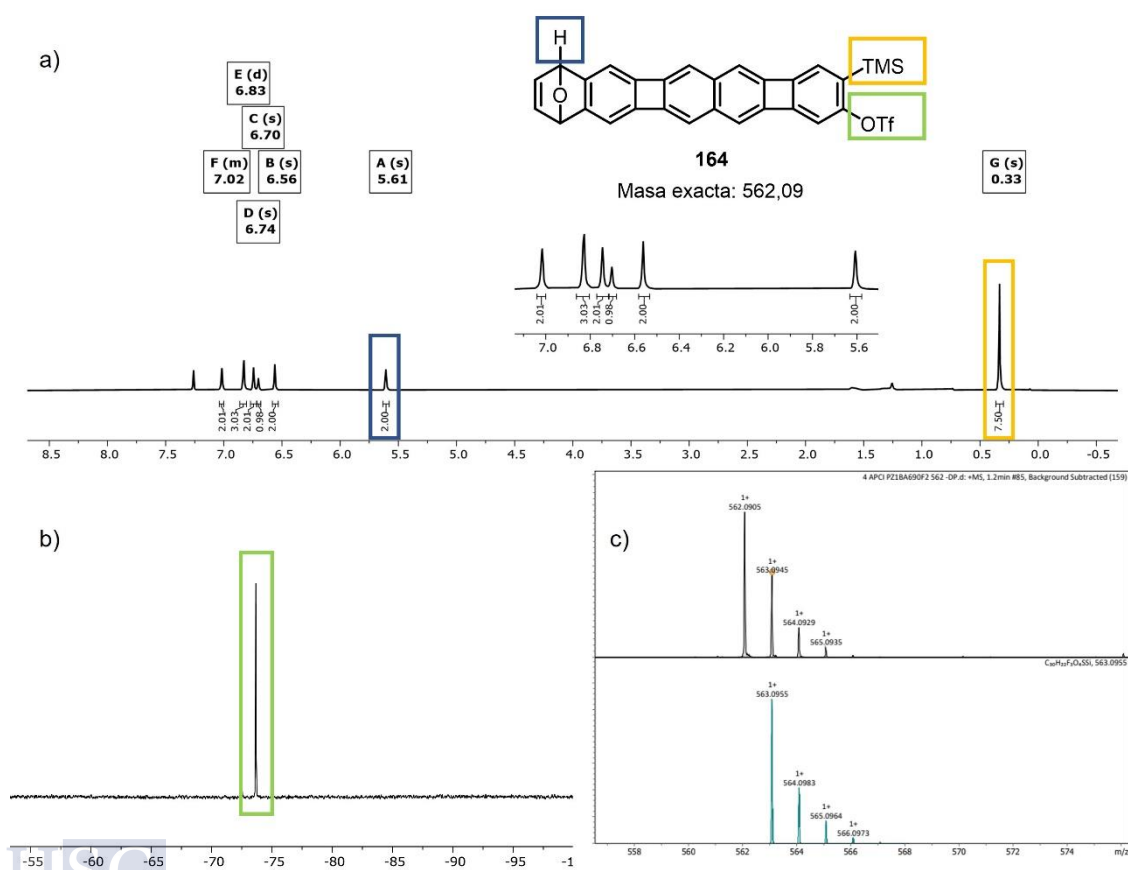


Figura 82. Caracterización del compuesto **164**. a) Experimento de ^1H RMN (CDCl₃, 300 MHz). b) Experimento de ^{19}F RMN (CDCl₃, 300 MHz). c) Experimento de EMAR (APCI-DIP-TOF).

Para confirmar también la generación del bisarino, se repitió la reacción modificando el procedimiento para la elaboración y tratamiento del crudo de reacción, para aislar y caracterizar los productos menos solubles. Así, se realizó centrifugación combinada con

sonicación del crudo en diversos disolventes aislando un sólido blanquecino, cuyo análisis mediante ^1H RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$ presentó tres señales aromáticas y una a 5.59 ppm , como ya se comentó con anterioridad, desplazamiento típico del H en cabeza de puente del endóxido. La integración total de las señales fue de 16 H , datos concordantes con el producto deseado **163** (Figura 83). La masa de producto aislado representaría un rendimiento de la reacción del 58% , que puede considerarse muy satisfactorio considerando que en un único paso de reacción se generan cuatro enlaces C-C, en una doble cicloadición de tipo Diels-Alder formal de un bisarino de estructura compleja como **6**.

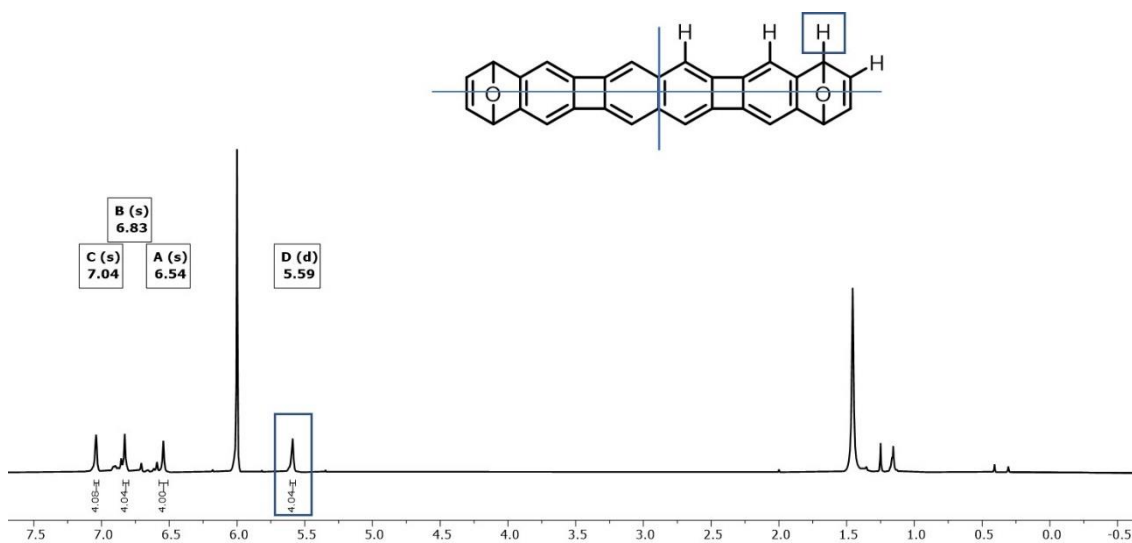


Figura 83. Experimento de ^1H RMN ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz).

Con estos resultados se demostró la generación del monoarino **165** y el bisarino **6**, derivados del núcleo de bifenileno[2,3-*b*]bifenileno, así como su participación eficaz como dienófilos en cicloadiciones [4+2] con furano. Se trata de los primeros arinos derivados de un sistema policíclico conjugado de 6 anillos, con 2 ciclobutadienos en su estructura, no descritos en bibliografía y que constituirán un nuevo bloque de construcción importante para el *Lego* molecular que actualmente proporciona la química de arinos.

Por razones de limitación temporal del periodo de Tesis Doctoral, este objetivo final no se pudo completar, pero se han proporcionado los elementos y *building blocks* necesarios para que el proyecto continúe y se culmine con éxito en un futuro inmediato.

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Se han logrado sintetizar precursores adecuados de una nueva familia de arinos y bisarinos, derivados de bifenileno y de bifenilenos de conjugación extendida. Destacan por su importancia en esta tesis los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo precursores del 2,3-dideshidrobenzo[*b*]bifenileno y de un bisarino derivado del núcleo de bifenileno[2,3-*b*]bifenileno. En las síntesis de ambos precursores han resultado clave las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por cobalto de dietinil- o tetraetininftalenos con un (trimetilsilil)alquinil boronato, que permitieron obtener los sistemas policíclicos con anillos de cuatro miembros adecuadamente funcionalizados.

Por otra parte, el estudio sobre superficie de los tetraetininftalenos utilizados en esta parte del proyecto, ha permitido determinar la influencia del sistema π central en las reacciones de metátesis de enlace σ de tetrainos sililados (en colaboración con H. Fuchs y H.-Y. Gao).

Se ha sintetizado una amplia variedad de hidrocarburos policíclicos conjugados (HPCs) con anillos de ciclobutadieno (CBD) en sus estructuras, entre los que destacan derivados con geometría lineal que pueden considerarse análogos de acenos (CBD-oligoacenos). La estrategia de síntesis de los CBD-oligoacenos se basó en reacciones de Diels-Alder iterativas entre arinos derivados de bifenilenos, y furanos o isobenzofuranos, seguidas de reacciones de aromatización desoxigenativa. Se sintetizaron también derivados con simetría angular o trigonal mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por paladio.

La aplicación de estas metodologías sintéticas a arinos derivados del dihidroindeno o del metilendioxibenceno permitió acceder a derivados de antraceno y de trifenileno con anillos de cinco miembros en su periferia. Resultados preliminares de la manipulación de estos derivados mediante STM sobre superficies indican la formación de especies radicalarias de capa abierta, de potencial interés en espintrónica molecular (colaboraciones con D. Écija y con J. I. Pascual).

Volviendo a los HPCs con anillos de ciclobutadieno en su estructura, los compuestos obtenidos son estables y su estudio fotofísico preliminar muestra un notable incremento de los *gap* HOMO-LUMO con respecto a los de acenos análogos. Además, el estudio experimental mediante espectroscopía electrónica evidencia un grado significativo de conjugación a lo largo de los sistemas policíclicos, a pesar de la presencia de los anillos de ciclobutadieno, de carácter antiaromático. Estudios computacionales

complementarios proporcionaron información sobre la aromaticidad local y global en estos sistemas.

Se ha avanzado en el diseño y síntesis de sistemas modelo que permitan valorar la utilidad de los CBD-oligoacenos como cables moleculares. Entre los resultados preliminares de este trabajo, destaca la síntesis de un precursor de arino derivado de un (benzociclobuta)trifenileno tetraalcoxilado, que se empleará como unidad dadora en sistemas híbridos dador-aceptor, y la generación y captura de intermedios arínicos y bisarínicos derivados del bifenileno[2,3-*b*]bifenileno, que se utilizará como pieza central en la construcción de los “cables” de CBD-oligoaceno.

PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Procedimientos generales.

El material de vidrio utilizado en las reacciones que exigieron condiciones anhidras se secó por calentamiento a 120 °C durante al menos 10 h y enfriamiento bajo atmósfera de argón.

Se empleó un sistema de purificación de disolventes SPS 800 manual de MBRAUN para THF, CH₂Cl₂ CH₃CN y tolueno.

Las reacciones que exigieron temperaturas de -100 °C se llevaron a cabo en baños de Et₂O/N₂ (líquido), las que requirieron -78 °C fueron llevadas a cabo en baños de CO₂/acetona mientras que las de 0 °C se realizaron en baños de hielo/agua.

Los reactivos comerciales empleados procedieron de Aldrich, ABCR, Acros, Fischer, Fluorochem, AlphaAesar y Panreac, con purezas superiores al 95 % y se emplearon sin purificación adicional excepto el CsF, que se deshidrató mediante calentamiento a vacío en un horno de bolas, y el Tf₂O, que se destiló y se conservó bajo atmósfera de argón. Para el *n*-BuLi se empleó una disolución comercial ≈ 2,4 M en hexano, que se valoró con ácido difenilacético. El TBAF se utilizó como una disolución anhidra 1 M en CH₃CN que se preparó siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía.²²⁶

La cicloadiciones catalizadas por Co(I) que necesitaron aporte de luz y calor se llevaron a cabo con una lámpara OSRAM 64516 Cp/97 de 300 W.

Para cromatografías en capa fina se utilizaron placas de aluminio con gel de sílice 60 F254 Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 365 nm) o con revelador Hanessian (disolución acuosa de sulfato cérico, molibdato amónico y H₂SO₄). Para cromatografías en columna a presión se utilizó gel de sílice Silicycle (230-400 mesh).

Las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina y en algunos casos por ¹H-RMN.

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN se registraron a 300 y 75 MHz, (espectrómetro Varian Mercury-300), 400 y 101 MHz espectrómetro Varian Inova-400) o 500 y 126 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados.

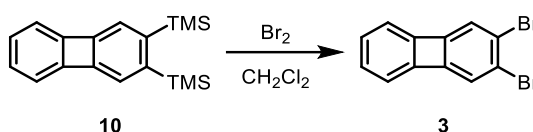
Los espectros de masas de baja resolución se realizaron en un espectrómetro HP-5970MS empleando impacto electrónico (70 eV). Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en un espectrómetro MicromassAutospec. Los espectros de

²²⁶ Yoshioka, E.; Miyabe, H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 179.

alta resolución de APCI se realizaron en el equipo Bruker Microtof. Los espectros NALDI-TOF y MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector empleando como matriz dinitranol y DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo).

Los espectros UV/Vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-360. La fluorescencia en disolución se registró en un espectrofluorímetro Fluoromax-2. La fluorescencia en estado sólido se midió en un espectrofluorímetro Edinburgh Instruments.

5.2. Síntesis del 2,3-dibromobifenileno (**3**).

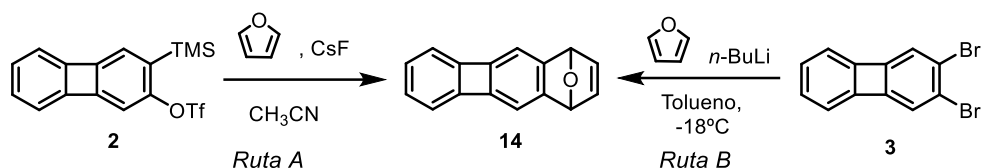


En un matraz de fondo redondo de dos bocas, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del bifenileno **10**¹⁴⁵ (840 mg, 2.83 mmol) en CH₂Cl₂ (94 mL). Se enfrió a -78 °C y se añadió gota a gota durante 1 hora una disolución de Br₂ (435 μL, 8.50 mmol) en CH₂Cl₂ (81 mL). Una vez terminada la adición se dejó agitando a -78 °C durante 1h 30 min y se elaboró con 40 mL de una disolución saturada de Na₂S₂O₅. Entonces se permitió que alcanzase temperatura ambiente y la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 15mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano) obteniéndose el 2, 3-dibromobifenileno (**3**, 767 mg, 87 %) como un sólido de color amarillo pálido.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 6.85 (s, 2H), 6.82 (td, *J* = 4.8, 2.1 Hz, 2H), 6.70 (dt, *J* = 4.8, 2.1 Hz, 2H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 151.16 (C), 149.39 (C), 129.38 (CH), 123.34 (C), 122.68 (CH), 118.72 (CH) ppm.

¹⁴⁵ Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3357.

5.3. Síntesis del 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[*b*]bifenileno (**14**).



Ruta A:

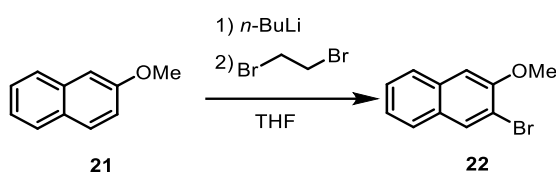
En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del compuesto **2**¹⁴⁵ (73 mg, 0.19 mmol) y furano (428 μL , 5.88 mmol) en CH_3CN seco (2 mL) y se añadió CsF anhidro (120 mg, 0.78 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se filtró sobre SiO_2 con CH_2Cl_2 aislando el compuesto **14** como un sólido amarillo (40 mg, 93 %).

Ruta B:

En un matraz Schlenck bien seco, provisto de agitación magnética y bajo atmosfera de Ar, se disolvió el 2,3-dibromobifenileno (110 mg, 0.33 mmol) en tolueno (2.4 mL, 0.15 M) y se añadió el furano (790 μL , 10.8 mmol). Se enfrió a -18°C y se añadió *n*-BuLi (170 μL , 0.38 mmol, 2.25 M). Se mantuvo durante 10 min a -18°C y a continuación se permitió que alcanzase temperatura ambiente. Se siguió mediante cromatografía en capa fina. Tras 15 min se añadió H_2O y se extrajo la fase acuosa con Et_2O . Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida, obteniendo el 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[*b*]bifenileno (**14**) como un sólido amarillo (75mg, 96 %)

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.00 (t, $J = 1.1$ Hz, 2H), 6.67 (s, 2H), 6.64 (dd, $J = 4.8, 2.8$ Hz, 2H), 6.46 (dd, $J = 4.8, 2.9$ Hz, 2H), 5.56 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H) ppm. **$^{13}\text{C RMN-DEPT}$** (75 MHz, CDCl_3), δ : 150.59 (C), 150.21 (C), 149.52 (C), 142.91 (CH), 128.04 (CH), 116.22 (CH), 112.46 (CH), 82.60 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 219.0804; Exp.: 219.0806.

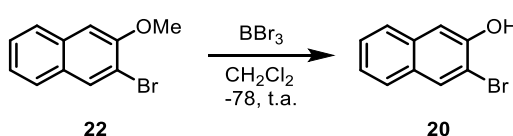
5.4. Síntesis del 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**22**)¹⁵³



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se disolvió el 2-metoxinaftaleno (2000 mg, 12.6 mmol) en THF (15 mL) se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añadió el *n*-BuLi (5.8 mL, 13.9 mmol) gota a gota. A continuación, se permitió que la temperatura de la reacción alcanzase t.a. y se mantuvo con agitación durante una hora. Seguidamente la mezcla se enfrió de nuevo a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añadió el dibromoetano (1.2 mL, 13.9 mmol), dejándose con agitación a esta temperatura durante 45 min. Transcurrido este tiempo se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación durante 20 horas. Entonces, la mezcla se vertió sobre una disolución saturada de NH_4Cl y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 30 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con MgSO_4 anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 4:1) obteniéndose el 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**22**, 2840 mg, 95 %) como un sólido de color blanco.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.06 (s, 1H), 7.78 – 7.65 (m, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.40 – 7.32 (m, 1H), 7.15 (s, 1H), 4.01 (s, 3H) ppm.

5.5. Síntesis del 3-bromo-2-naftalenol (**20**).¹⁵³



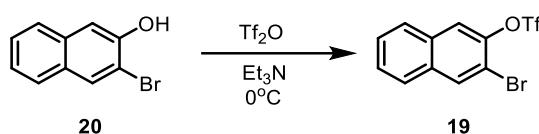
En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se disolvió el 2-bromo-3-metoxinaftaleno (2000 mg, 8.44 mmol) en CH_2Cl_2 (17 mL). La disolución se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a continuación se añadió el tribromuro de boro (14 mL, 14.3 mmol) gota a gota, manteniéndose con agitación a esta temperatura durante una hora. Transcurrido este tiempo se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación durante tres horas. Se añadió una mezcla de hielo/ H_2O (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3x10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con MgSO_4 anhidro, se filtraron y concentraron

¹⁵³ Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5892.

bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 2:3) obteniéndose el 3-bromo-2-naftalenol (**20**, 1610 mg, 86 %) como un sólido de color blanco.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.00 (d, 1H), 7.73 – 7.64 (m, 2H), 7.48 (ddd, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.38 (ddd, 1H), 5.91 (s, 1H) ppm.

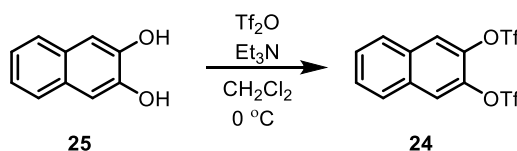
5.6. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-bromonaftalen-2-ilo (**19**).²²⁷



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se disolvió el 2-bromonaftol (**20**, 1600 mg, 7.24 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) se enfrió a 0 °C y a continuación se añadió la trietilamina (1 mL, 7.24 mmol) y el anhídrido triflico (2.45 mL, 14.5 mmol) y se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente, dejándola cuatro horas con agitación. Se añadió NaHCO_3 y H_2O (10 mL) para elaborar y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con MgSO_4 anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 3:1) obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 3-bromonaftalen-2-ilo (**19**, 2410 mg, 94 %) como un sólido blanco.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.94 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.49 (m, 2H) ppm.

5.7. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de naftalen-2,3-diilo (**24**).²²⁸



Sobre una disolución de 2,3-naftodiol (**25**, 1500 mg, 9.37 mmol) en CH_2Cl_2 seco (90 mL) bajo atmósfera de argón se añadió Et_3N recién destilada (5.2 mL, 37.5 mmol). La mezcla se enfrió a 0 °C y se añadió Tf_2O (6.3 mL, 37.5 mmol) gota a gota. Después de 15 min,

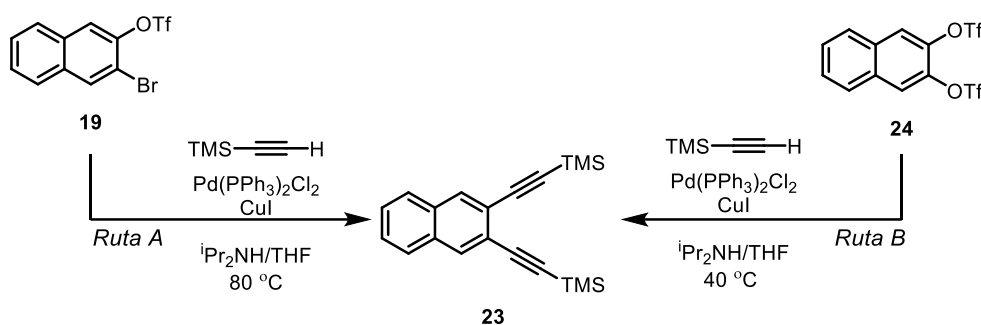
²²⁷ Shao, J.; Zhao, X.; Wang, L.; Tang, Q.; Li, W.; Yu, H.; Tian, H.; Zhang, X.; Geng, Y.; Wang, F.; *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5663

²²⁸ Nicolaou, K. C.; Dai, W.-M.; Hong, Y.P.; Tsay, S.-C.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7944.

la reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente. Transcurridas 2 h, se añadió una disolución saturada de NaHCO₃ (20 mL) para elaborar y se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 20 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/ CH₂Cl₂, 4:1) obteniéndose el compuesto **24** (3850 mg, 97%) como un sólido blanco.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.94 (s, 2H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.70 – 7.62 (m, 2H).

5.8. Síntesis del 2,3-bis((trimetilsilil)etinil)naftaleno (**23**).²²⁹



Ruta A:

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se añadió el trifluorometanosulfonato de 3-bromonaftalen-2-ilo (2400 mg, 6.78 mmol) y la mezcla 1:1 de *i*-Pr₂NH:THF (18.6 mL : 18.6 mL). A continuación se agregó el Pd(PPh₃)₂Cl₂ (239 mg, 0.34 mmol), el CuI (64.6 mg, 0.34 mmol) y por último el etiniltrimetilsilano (4.0 mL, 28.3 mmol). Al terminar la adición la reacción se calentó a 80 °C y se dejó con agitación durante 16 horas. Se concentró bajo presión reducida y a continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 9:1) obteniéndose el 2,3-bis((trimetilsilil)etinil)naftaleno (**23**, 1950 mg, 90 %) como un sólido amarillo.

Ruta B:

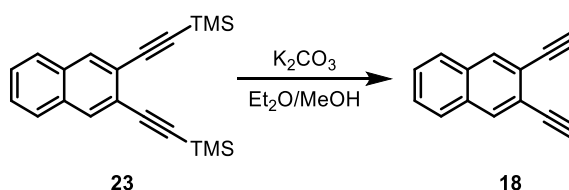
En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del bis(trifluorometanosulfonato) de naftalen-2,3-diilo (1500 mg, 3.5 mmol) en una mezcla 1:1 de *i*-Pr₂NH:THF (20/20 mL, 0.1 M). A continuación se añadió el Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.2 mmol) y el CuI (0.2 mmol). Por último, el etiniltrimetilsilano (2.9 mL, 21.2 mmol). Al terminar la adición la reacción se calentó a 40 °C y se dejó con agitación durante 16 horas. Se concentró bajo presión reducida y a

²²⁹ Bowles, D. M.; Anthony, J. E.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 85.

continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 9:1) obteniéndose el 2,3-bis((trimetilsilil)etnil)naftaleno (**23**, 945 mg, 84 %) como un sólido amarillo.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.01 (s, 2H), 7.74 (dd, 2H), 7.47 (dd, 2H), 0.33 (s, 18H) ppm.

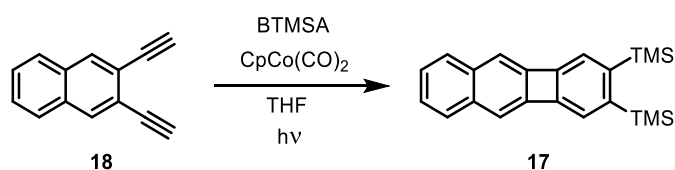
5.9. Síntesis del 2,3-dietinilnaftaleno (**18**).¹⁵⁵



Sobre una mezcla de carbonato potásico (1500 mg, 11.3 mmol) y MeOH (38 mL, 1.1 M) se añadió una disolución de 2,3-bis((trimetilsilil)etnil)naftaleno (1200 mg, 3.76 mmol) en Et_2O (6.5 mL, 0.6 M) y se dejó con agitación durante 1 hora. Se añadió una disolución saturada de NH_4Cl (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. Tras evaporar el disolvente el compuesto 2,3-dietinilnaftaleno **18** se obtuvo como un sólido de color marrón de manera cuantitativa.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.05 (s, 2H), 7.77 (dd, 2H), 7.51 (dd, 2H), 3.36 (s, 2H) ppm.

5.10. Síntesis del 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**).¹⁵⁶



En un matraz tipo Schlenk, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 2,3-dietinilnaftaleno (320 mg, 1.8 mmol), CpCo(CO)_2 (50 μL , 0.36 mmol), bis(trimetilsilil)-acetileno (4 mL) y THF (16 mL). La disolución se añadió mediante un adicionador lento durante 3 horas a otro Schlenk que contenía bis(trimetilsilil)acetileno (20 mL) irradiado con una lámpara de 300 W conectada a un

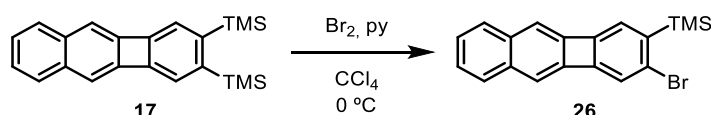
¹⁵⁵ Sahu, B.; Muruganatham, R.; Namboothiri, I. N. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2477.

¹⁵⁶ Taillemite, S.; Aubert, C.; Fichou, D.; Malacria, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8325.

potenciómetro al 50 %, a una distancia de 5-6 cm, y se irradió adicionalmente durante 1 hora. Tras evaporar los disolventes se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 4:1), obteniéndose el 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (**17**, 570 mg, 90 %) como un sólido de color amarillo.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.26 – 7.23 (m, 2H), 6.98 (s, 2H), 0.38 (s, 18H) ppm.

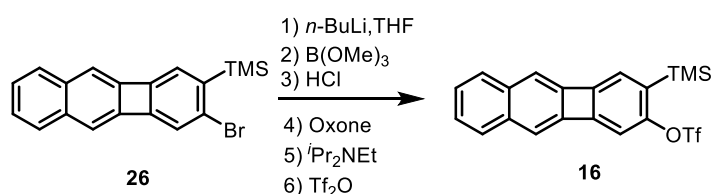
5.11. Síntesis del (3-bromobenzo[*b*]bifenilen-2-il)trimetilsilano (**26**).



En un Schlenk seco, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 2,3-bis(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno (400 mg, 1.16 mmol), piridina (100 μL, 1.21 mmol) y tetracloruro de carbono (5.8 mL, 0.2 M) y se enfrió a 0 °C. A continuación, se añadió el Br₂ (125 μL, 2.43 mmol) gota a gota. Al terminar la adición se dejó que la reacción alcanzase temperatura ambiente con agitación durante 45 minutos. Se añadió Na₂S₂O₅ (10 mL), NaHCO₃ (5 mL) y H₂O para elaborar y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con MgSO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano) obteniéndose el (3-bromobenzo[*b*]bifenilen-2-il)trimetilsilano (**26**, 320 mg, 73 %) como un sólido de color amarillo pálido.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.52 – 7.43 (m, 2H), 7.28 (m, 2H), 7.09 (s, 1H), 6.99 (s, H), 6.97 (s, 2H), 0.39 (s, 9H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 152.17(C), 147.97 (C), 146.62 (C), 145.79 (C), 141.84 (C), 135.17 (C), 134.83 (C), 131.14 (C), 128.81 (CH), 128.67 (CH), 126.58 (CH), 126.36 (CH), 125.70 (CH), 123.89 (CH), 116.41 (CH), 115.64 (CH), -0.33 (3CH₃) ppm. EMAR (IEA) para C₁₉H₁₇SiBr ([M]⁺), Calc.: 352.0284; Exp.: 352.0283.

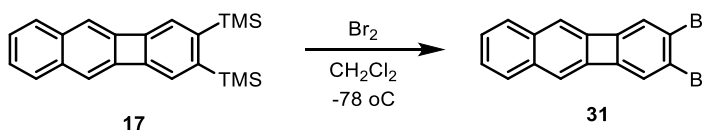
5.12. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenilen-2-ilo (**16**). Primera aproximación.



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se disolvió el (3-bromobenzo[*b*]bifenileno-2-il)trimetilsilano (130 mg, 0.37 mmol) en THF seco (13 mL), y la mezcla se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación, se añadió *n*-BuLi (220 μL , 0.48 mmol, 2.2 M) gota a gota y se mantuvo con agitación a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, se añadió el $\text{B}(\text{OMe})_3$ (220 μL , 2 mmol) y se permitió que alcanzase t.a. lentamente durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se añadió HCl (5 mL, 10 %). Se elaboró y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con NaSO_4 anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se disolvió en una mezcla de acetona, H_2O (10:1) (8/0.8 mL, 0.05M). La disolución se enfrió a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añadió la oxona (0.1 g, 0.33 mmol) y una disolución acuosa de NaHCO_3 (1.2 mL), se permitió que alcanzase t.a. y se dejó con agitación durante 12 horas. Entonces se añadió una disolución saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 mL) y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se redisolvió en CH_2Cl_2 seco, se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añadió la *i*- Pr_2NEt (100 μL , 0.6 mmol) y el Tf_2O (130 μL , 0.8 mmol), y se dejó que alcanzase temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación, se añadió NaHCO_3 (12 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano) obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (**16**, 48 mg, 31 %) como un sólido de color amarillo pálido.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.05 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 0.36 (s, 9H). $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (100 MHz, CDCl_3), δ : 155.58 (C), 153.41 (C), 148.81 (C), 145.66 (C), 144.52 (C), 135.34 (C), 135.22 (C), 133.46 (C), 129.18 (CH), 129.00 (CH), 127.03 (CH), 126.79 (CH), 125.47 (CH), 117.19 (CH), 116.10 (CH), 111.89 (CH), -0.56 (3 CH_3). EM (EI+), *m/z* (%): 422 ([M]⁺, 50), 407 ([M]⁺- CH_3 , 1), 274 ([M]⁺- SO_2CF_3 , 33). **EMAR** (IEA) para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{F}_3\text{SSi}([\text{M}]^+)$, Calc.: 422.0620; Exp.: 422.0618.

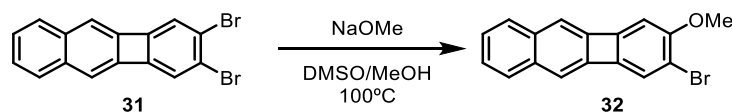
5.13. Síntesis del 2,3-dibromobenzo[*b*]bifenileno (**31**).



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argon se preparó una disolución del benzo[*b*]bifenileno **17** (450 mg, 1.3 mmol) en CH₂Cl₂ (40 mL). Se enfrió a -78 °C y se añadió gota a gota durante 3 horas una disolución de Br₂ (0.2 mL, 3.9 mmol) en CH₂Cl₂ (78 mL). Una vez terminada la adición se dejó agitando a -78 °C durante 20 min y se trató con 30 mL de una disolución saturada de Na₂S₂O₅. Entonces se permitió que alcanzase temperatura ambiente y la fase orgánica se separó y se concentró bajo presión reducida. El crudo se lavó y se sonicó dos veces con hexano y otras dos veces con CH₂Cl₂ para obtener el 2,3-dibromobenzo[*b*]bifenileno (**31**, 300 mg, 64%) como un sólido blanco.

¹H RMN (353K, 300 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 7.51 (dd, *J* = 6.0, 3.3 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J* = 6.0, 3.3 Hz, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.03 (s, 2H). **¹³C RMN-DEPT** (353 K, 75 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 150.48 (C), 145.18 (C), 135.60 (C), 129.38 (CH), 127.36 (CH), 125.16 (C), 124.77 (CH), 117.22 (CH). **EM** (EI⁺), *m/z* (%): 359 ([M]⁺, 100), 280 ([M]⁺ - Br, 3), 274 ([M]⁺ - 2Br, 74). **EMAR** (IEA) para C₁₆H₈Br₂ ([M]⁺), Calc.: 357.8993; Exp.: 357.9002.

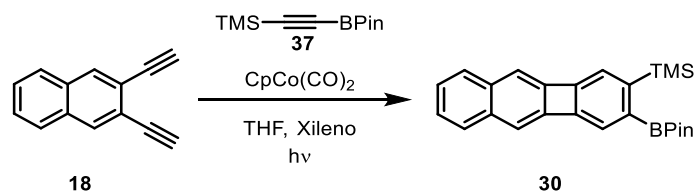
5.14. Síntesis del 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (**32**).



A una disolución de dibromobenzo[*b*]bifenileno **31** (100 mg, 0.27 mmol) en DMSO (4 mL) y CH₃OH (0.3 mL) se le añadió gota a gota una disolución de NaOCH₃ (580 μL, 0.5M). A continuación, se puso a calentar a 100 °C durante 16 h. Una vez alcanzó temperatura ambiente se añadió H₂O (30 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y evaporaron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 9:1 a 8:2) obteniéndose el compuesto **32** como un sólido amarillo (58 mg, 65 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.49 - 7.41 (m, 2H), 7.28 - 7.21 (m, 2H), 7.11 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 3.90 (s, 3H). **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 157.17 (C), 150.96 (C), 145.96 (C), 145.39 (C), 143.16 (C), 135.42 (C), 135.00 (C), 128.79 (CH), 128.63 (CH), 126.66 (CH), 126.29 (CH), 124.92 (CH), 115.49 (CH), 114.30 (CH), 111.37 (C), 106.00 (CH), 56.82 (CH₃). **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₁₇H₁₂BrO ([M+H]⁺), Calc.: 311.0066; Exp.: 311.0064.

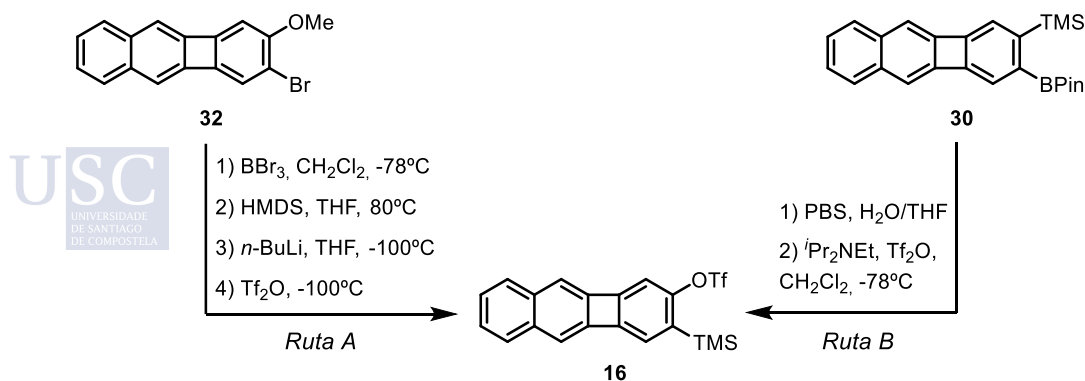
5.15. Síntesis del trimetil(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[*b*]bifenileno-2-il)silano (30).



En un matraz Schlenk, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 2,3-dietilnaftaleno (160 mg, 0.91 mmol), $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (35 μL , 0.23 mmol), trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etino)silano (200 mg, 0.91 mmol) en xileno (8 mL) y THF (3.5 mL). La disolución se añadió mediante un adicionador lento durante 3 horas a otro Schlenk que contenía una disolución de trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etino)silano (720 mg, 3.21 mmol) en xileno (12 mL) irradiado con una lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50 % a una distancia de 5-6 cm y la irradiación se mantuvo adicionalmente durante 1 hora. Se evaporaron los disolventes y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 4:2) obteniéndose el compuesto **30** como un sólido naranja (132 mg, 36%).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.46 – 7.41 (m, 3H), 7.28 – 7.19 (m, 3H), 6.98 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 1.35 (s, 12H), 0.34 (s, 9H). $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 151.58 (C), 150.78 (C), 149.82 (C), 148.17 (C), 135.34 (C), 135.17 (C), 128.82 (CH), 128.73 (CH), 126.37 (CH), 126.26 (CH), 125.75 (CH), 124.36 (CH), 115.83 (CH), 115.51 (CH), 84.03 (C), 25.10 (4 CH_3), 1.00 (3 CH_3). **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BO}_2\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$), Calc.: 400.2029; Exp.: 400.2031.

5.16. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenileno-2-ilo (16).



Ruta A:

En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (230 mg, 0.76 mmol) en CH₂Cl₂ seco (27 mL) y se enfrió a -78 °C. A continuación, se añadió una disolución de BBr₃ (1.3 mL, 1.30 mmol, 1M) gota a gota. Transcurrida 1 h, a la mezcla de reacción se le permitió alcanzar temperatura ambiente. Después de 14 h, se añadió H₂O/hielo y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL), se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se evaporó bajo presión reducida. El crudo de reacción se disolvió de nuevo en THF (5 mL) y se añadió HMDS (170 µL, 0.83 mmol). La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 1.5 h. Se permitió que alcanzase temperatura ambiente, se evaporó el disolvente bajo presión reducida y el crudo se dejó durante 2 horas a vacío.

El residuo obtenido se disolvió en THF seco (3 mL) se enfrió a -100 °C y se añadió una disolución de *n*-BuLi (360 µL, 0.84 mmol, 2.3 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta -80°C, se enfrió de nuevo a -100 °C y se adicionó Tf₂O (150 µL, 0.91 mmol). La temperatura se dejó subir hasta -80 °C y se añadió una disolución saturada de NaHCO₃ (5 mL). Se dejó alcanzar temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se evaporaron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/ CH₂Cl₂, 9:1) obteniéndose el compuesto **16** (180 mg, 55 %) como un sólido amarillo pálido.

Ruta B:

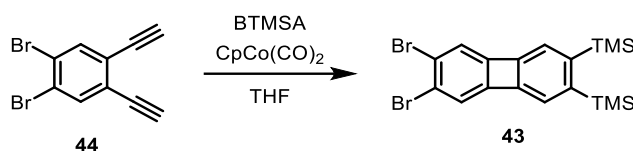
Sobre una disolución de perborato sódico (PBS, 40 mg, 0.25 mmol) en H₂O (2 mL) se añadió una disolución de trimetil(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[*b*]bifenileno-2-il)silano (20 mg, 0.05 mmol) en THF (2 mL). Transcurrida 1 hora la mezcla de reacción se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 5 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida.

El residuo se redisolvió en CH₂Cl₂ seco (2.3 mL), se enfrió a -78 °C y se añadió *i*-Pr₂NEt recién destilada (14 µL, 0.8 mmol). Se adicionó Tf₂O (17 µL, 0.10 mmol) gota a gota, y transcurrida una hora se permitió que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente. Después de 2 horas se elaboró añadiendo una disolución saturada de NaHCO₃ (2 mL), la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 10 mL) y las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂;

hexano/ CH₂Cl₂, 9:1) obteniéndose el compuesto **16** (15 mg, 68 %) como un sólido amarillo pálido.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ: 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.05 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 0.36 (s, 9H). **¹³C RMN-DEPT** (100 MHz, CDCl₃), δ: 155.58 (C), 153.41 (C), 148.81 (C), 145.66 (C), 144.52 (C), 135.34 (C), 135.22 (C), 133.46 (C), 129.18 (CH), 129.00 (CH), 127.03 (CH), 126.79 (CH), 125.47 (CH), 117.19 (CH), 116.10 (CH), 111.89 (CH), -0.56 (CH₃). EM (EI⁺), m/z (%): 422 ([M]⁺, 50), 407 ([M]⁺-CH₃, 1), 274 ([M]⁺-SO₂CF₃, 33). **EMAR** (IEA) para C₂₀H₁₇O₃F₃SSi([M]⁺), Calc.: 422.0620; Exp.: 422.0618.

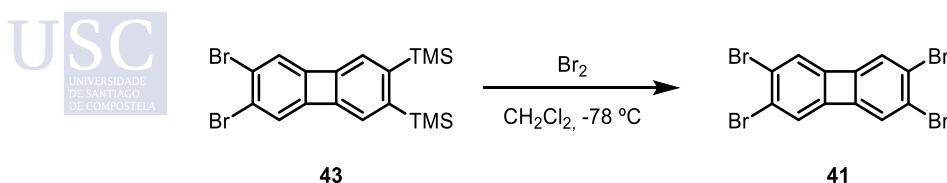
5.17. Síntesis del (6,7-dibromobifenileno-2,3-diil)bis(trimetilsilano) (**43**).



En un matraz Schlenk, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 1,2-dibromo-4,5-dietinilbenceno (160 mg, 0.56 mmol), CpCo(CO)₂ (26 μL, 0.14 mmol), bis(trimetilsilil)-acetileno (2.4 mL) y THF (1.6 mL). La disolución se añadió mediante un adicionador lento durante 3 horas a otro Schlenk que contenía bis(trimetilsilil)acetileno (6.4 mL) irradiado con una lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50 % a una distancia de 5-6 cm, y la irradiación se mantuvo adicionalmente durante 1 hora. Se evaporaron los disolventes y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano), obteniéndose (6,7-dibromobifenileno-2,3-diil)bis(trimetilsilano) (**43**, 140 mg, 54 %) como un sólido de color naranja.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.03 (s, 2H), 6.89 (s, 2H), 0.34 (m, 18H). **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 152.38 (C), 149.56 (C), 148.50 (C), 123.98 (CH), 123.30 (C), 122.96 (CH), 2.21 (CH₃).

5.18. Síntesis del 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (**41**).

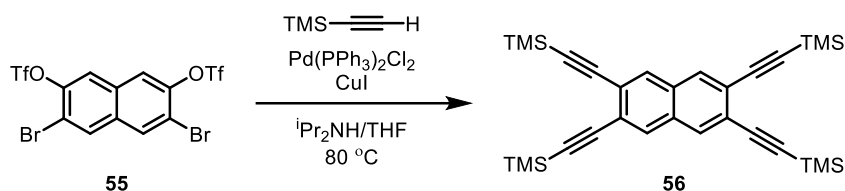


En un matraz de fondo redondo de dos bocas, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del dibromobifenileno **43** (220 mg, 0.48

mmol) en CH₂Cl₂ (17 mL). Se enfrió a -78 °C y se añadió gota a gota durante 1 hora una disolución de Br₂ (87 µL, 1.70 mmol) en CH₂Cl₂ (46 mL). Una vez terminada la adición se dejó agitando a -78 °C durante 1h y se elaboró con 15 mL de una disolución saturada de Na₂S₂O₅. Entonces se permitió que alcanzase temperatura ambiente y la fase orgánica se separó y se concentró bajo presión reducida. El crudo se lavó y se sonicó dos veces con hexano y otras dos veces con CH₂Cl₂ para obtener el 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (**41**, 205 mg, 90%) como un sólido blanco.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 6.95 (s, 4H) ¹³C RMN-DEPT (353K, 75 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 149.21 (C), 125.08 (C), 125.08 (CH).

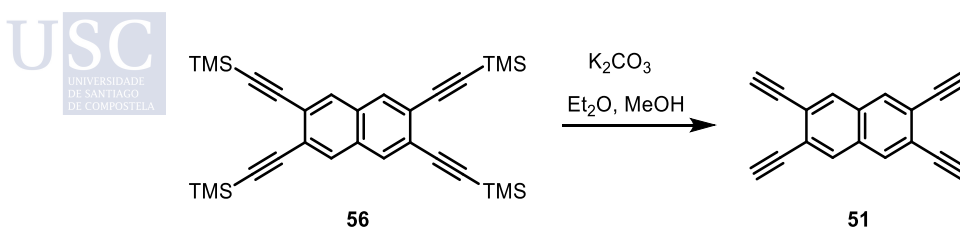
5.19. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis((trimetilsilil)etnil)naftaleno (**56**).



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se añadió el bistrifluorometanosulfonato de 3,6-bromonaftalen-2,7-il (600 mg, 1.03 mmol) el Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40 mg, 0.05 mmol) y el CuI (64.6 mg, 0.34 mmol) y lo disolvemos en un mezcla 1:1 de *i*-Pr₂NH:THF como disolventes (9.5 mL : 9.5 mL). Por último, se añade el etniltrimetilsilano (1.5 mL, 10.3 mmol). Al terminar la adición la reacción se calentó a 80 °C durante 2 horas. Se concentró bajo presión reducida y a continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 9:1) obteniéndose el 2,3,6,7-tetrakis((trimetilsilil)etnil)naftaleno (**56**, 473 mg, 90 %) como un sólido blanco.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.85(s, 4H) 0.29 (s, 36H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 132 (CH), 131.2 (C), 123.8 (C), 103.1 (C), 99.4 (C), 0.18 (CH₃). EM (EI+), m/z (%): 512 (M, 100).

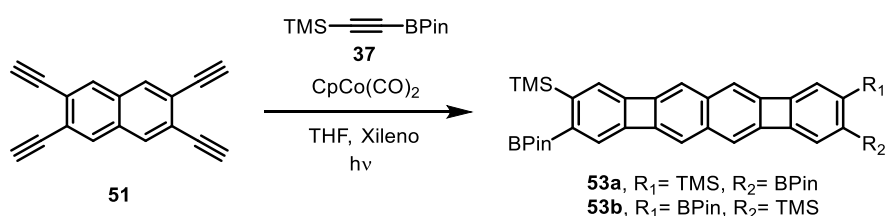
5.20. Síntesis del 2,3,6,7-tetraetnilnaftaleno (**51**).



Sobre una suspensión de carbonato potásico (727 mg, 5.26 mmol) en MeOH (8.8 mL, 1.1 M) se añadió una disolución de 2,3,6,7-tetrakis((trimetilsilil)etnil)naftaleno (450 mg, 0.88 mmol) en Et₂O (1.5 mL, 0.6 M). Se dejó con agitación durante 2 horas, transcurrido este tiempo se añadió una disolución saturada de NH₄Cl (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida proporcionando el producto 2,3,6,7-tetraetnilnaftaleno (**51**) de manera cuantitativa como un sólido marrón.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.85 (s, 4H), 3.3 (s, 4H). **EM** (EI+), m/z (%): 224 (M, 100).

5.21. Síntesis del (3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diil)bis(trimetilsilano) (**53a**) y (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) (**53b**).

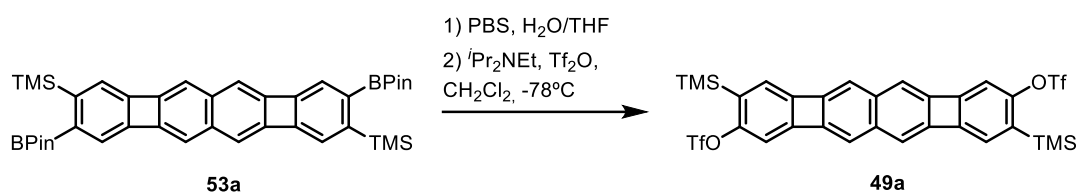


Una disolución de 2,3,6,7-tetraetnilnaftaleno (190 mg, 0.85 mmol), CpCo(CO)₂ (81 μL, 0.44 mmol), trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etnil)silano (380 mg, 1.69 mmol), en xileno (5.7 mL) y THF (5.7 mL) se añadió mediante un adicionador lento durante 3 horas sobre una disolución de trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etnil)silano (760 mg, 3.39 mmol) en xileno (12 mL) irradiada con una lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50 % a una distancia de 5-6 cm. Se irradia adicionalmente durante 1 hora. Se evaporaron los disolventes y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 3:2) obteniéndose el (3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diil)bis(trimetilsilano) **53a** como un sólido naranja (110 mg, 19 %) y el (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) **53b** también como un sólido naranja (94 mg, 17 %).

Para 53a: ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.33 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 1.34 (s, 24H), 0.32 (s, 18H). ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 151.72 (C), 150.55 (C), 149.89 (C), 149.10 (C), 149.02 (C), 136.57 (C), 124.68 (CH), 123.42 (CH), 117.56 (CH), 117.32 (CH), 83.97 (C), 25.10 (CH₃), 1.00 (CH₃). **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₄₀H₅₀B₂O₄Si₂ ([M+H]⁺), Calc.: 672.3443; Exp.: 672.3452.

Para 53b: $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.33 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 1.34 (s, 24H), 0.32 (s, 18H). $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 151.74 (C), 150.58 (C), 149.89 (C), 149.14 (C), 148.97 (C), 136.81 (C), 136.34 (C), 124.69 (CH), 123.41 (CH), 117.61 (CH), 117.28 (CH), 83.98 (C), 25.10 (CH_3), 1.00 (CH_3). **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 672.3443; Exp.: 672.3434.

5.22. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de 3,9-bis(trimetilsilil)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diilo (49a).

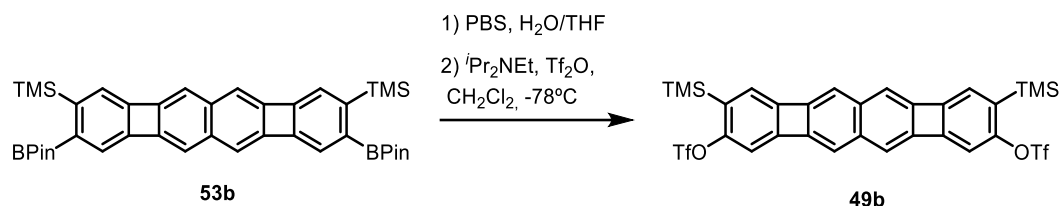


Sobre una disolución de perborato sódico (PBS, 40 mg, 0.26 mmol) en H_2O (1 mL) se añadió una disolución de bis(trifluorometanosulfonato) de 3,9-bis(trimetilsilil)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diilo (22 mg, 0.03 mmol) en THF (1 mL). Transcurrida 1 hora la mezcla de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 5 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida.

El residuo se redisolvió en CH_2Cl_2 seco (1.7 mL), se enfrió a -78°C y se añadió *i*- Pr_2NEt recién destilada (17 μL , 0.1 mmol). Luego se adicionó Tf_2O (22 μL , 0.13 mmol) gota a gota y transcurrida una hora se permitió que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente. Después de 2 horas se elaboró añadiendo una disolución saturada de NaHCO_3 (2 mL), la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 5 mL) y las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4 , anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 4:1) obteniéndose el compuesto **49a** (4 mg, 19 %) como un sólido amarillo pálido.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 6.90 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 0.34 (s, 18H). $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 155.37 (C), 153.41 (C), 148.68 (C), 147.13 (C), 145.92 (C), 137.25 (C), 133.16 (C), 124.56 (CH), 118.62 (CH), 117.78 (CH), 111.49 (CH), -0.59 (CH_3). **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 716.0608; Exp.: 716.0614.

5.23. Síntesis del bis(trifluorometanosulfonato) de 3,8-bis(trimetilsilil)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,9-diilo (49b).

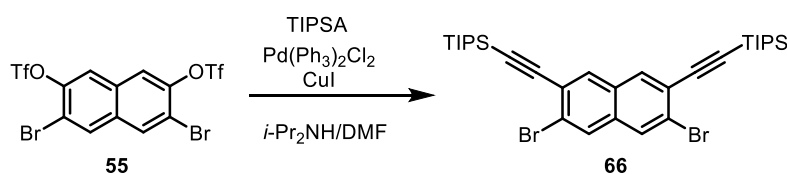


Sobre una disolución de perborato sódico (PBS, 40 mg, 0.26 mmol) en H₂O (1 mL) añadimos una disolución de (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) (22 mg, 0.03 mmol) en THF (1 mL). Transcurrida 1 hora la mezcla de reacción se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 5 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida.

El residuo se redisolvió en CH₂Cl₂ seco (1.7 mL), se enfrió a -78 °C y se añadió *i*-Pr₂NEt recién destilada (17 μL, 0.1 mmol). Luego se adicionó Tf₂O (22 μL, 0.13 mmol) gota a gota, y transcurrida una hora se permitió que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente. Después de 2 horas se elaboró añadiendo una disolución saturada de NaHCO₃ (2 mL), la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (2x5 mL) y las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 4:1) obteniéndose el compuesto **49b** (11 mg, 68 %) como un sólido amarillo pálido.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 6.90 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 0.34 (s, 18H). ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 155.41 (C), 153.47 (C), 148.65 (C), 147.38 (C), 145.67 (C), 137.47 (C), 137.47 (C), 133.11 (C), 124.56 (CH), 118.71 (CH), 117.69 (CH), 111.50 (CH), -0.58 (CH₃). EMAR (APCI-DIP-TOF) para C₃₀H₂₆F₆O₆S₂Si₂ ([M+H]⁺), Calc.: 716.0608; Exp.: 716.0612.

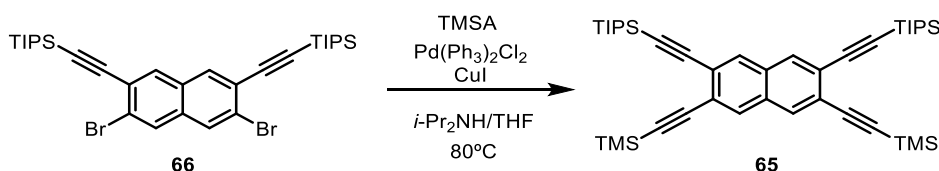
5.24. Síntesis del ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (66)



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se añadió el bistrifluorometanosulfonato de 3,6-bromonaftalen-2,7-ilo (582 mg, 1.0 mmol), el Pd(PPh₃)₂Cl₂ (35 mg, 0.05 mmol) y el CuI (19 mg, 0.1 mmol) y se disolvió en un mezcla 1:1 de *i*-Pr₂NH:DMF (7 mL:7 mL). Se desoxigenó el sistema mediante burbujeo de Ar durante 15 minutos, y se añadió el triisopropilsililacetileno (450 μL, 2.0 mmol). La mezcla se agitó durante 12 h, se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 10 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano; hexano/CH₂Cl₂, 9:1) obteniéndose el ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (**66**, 375 mg, 60%) como un sólido blanquecino.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.94 (s, 4H), 1.18 (s, 42H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 133.49 (C), 133.19 (CH), 130.11 (C), 129.91 (CH), 124.23 (C), 124.15 (C), 104.63 (C), 97.43 (C), 18.85 (CH₃), 11.51 (CH) ppm. EMAR (APCI-FIA-TOF) para C₃₂H₄₇Br₂Si₂ ([M+H]⁺), Calc.: 645.1578; Exp.: 645.1589.

5.25. Síntesis del ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (**65**)

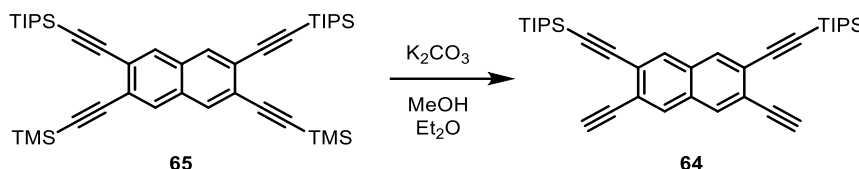


En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se añadió el ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (273 mg, 0.42 mmol), el Pd(PPh₃)₂Cl₂ (15 mg, 0.02 mmol) y el CuI (4 mg, 0.02 mmol) se disolvió en un mezcla 1:1 de *i*-Pr₂NH:THF (2.1 mL : 2.1 mL). Se desoxigenó la mezcla mediante burbujeo de Ar durante 15 minutos y se añadió el etiniltrimetilsilano (240 μL, 1.69 mmol). Al terminar la adición la reacción se calentó a 80 °C durante 16 horas. La mezcla se concentró bajo presión reducida y a continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano), obteniéndose el ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (**65**, 255 mg, 89 %) como un sólido blanco.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃), δ: 7.89 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 1.17 (s, 42H), 0.27 (s, 18H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (126 MHz, CDCl₃), δ: 132.61 (CH), 132.54 (CH), 131.25 (C), 131.04 (C), 123.85 (C), 123.51 (C), 105.13 (C), 103.28 (C), 99.06 (C), 95.86 (C), 18.96

(CH₃), 11.49 (CH), 0.08 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₄₂H₆₅Si₄ ([M+H]⁺), Calc.: 681.4158; Exp.: 681.4130.

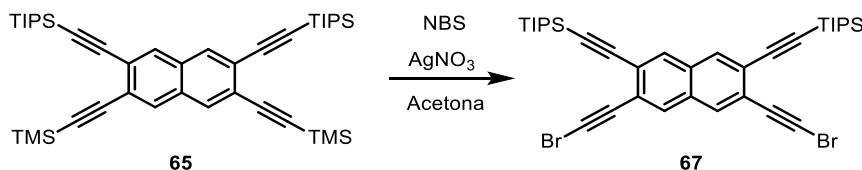
5.26. Síntesis del ((3,6-dietinilnaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (**64**).



Sobre una suspensión de carbonato potásico (88 mg, 0.63 mmol) en MeOH (2.1 mL, 1.1 M) se añadió una disolución de ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (144 mg, 0.21 mmol) en Et₂O (0.4 mL, 0.6 M). Se dejó con agitación durante 2 horas, transcurrido este tiempo se añadió una disolución saturada de NH₄Cl (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 9:1) proporcionando el producto ((3,6-dietinilnaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) como una cera semitransparente (**64**, 75 mg, 65%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.92 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 1.17 (s, 42H) ppm. **EMAR** (APPI-FIA-TOF) para C₃₆H₄₉Si₂ ([M+H]⁺), Calc.: 537.3367; Exp.: 537.3360.

5.27. Síntesis del ((3,6-bis(bromoetinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (**67**).

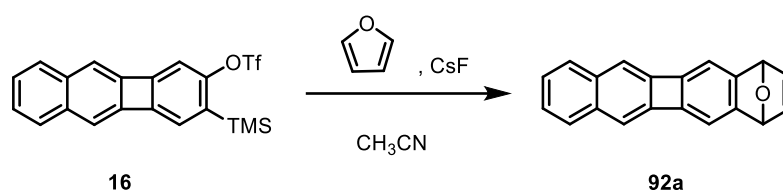


En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una suspensión de ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (100 mg, 0.15 mmol), NBS (50 mg, 0.28 mmol) y AgNO₃ (25 mg, 0.14 mmol) en acetona (1.5 mL). Se agitó durante 18 horas, y transcurrido este tiempo se concentró bajo presión reducida. A continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano), obteniéndose

el ((3,6-bis(bromoetil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil) bis(triisopropilsilano)) (**67**, 82 mg, 80 %) como un sólido marrón.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃), δ: 7.89 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 1.17 (s, 42H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (126 MHz, CDCl₃), δ: 132.08 (CH), 131.99 (CH), 131.36 (C), 130.91 (C), 124.48 (C), 123.62 (C), 104.60 (C), 96.58 (C), 78.79 (C), 54.83 (C), 18.85 (CH₃), 11.48 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₃₆H₄₆Br₂Si₂ ([M]⁺) Calculado: 692.1499; Experimental: 692.1497.

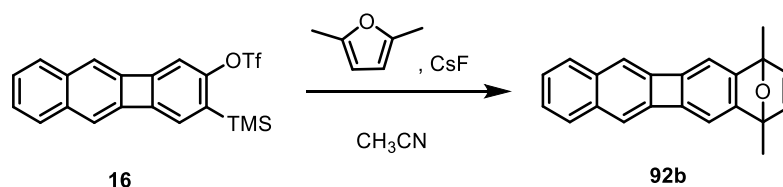
5.28. Síntesis del 1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (**92a**).²³⁰



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del compuesto **16** (70 mg, 0.16 mmol) y furano (230 μL, 3.17 mmol) en CH₃CN y se añadió CsF anhidro (218 mg, 1.40 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se filtró sobre SiO₂ con CH₂Cl₂, aislando **92a** como un sólido amarillo pálido (41 mg, 93 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.39 (dd, *J* = 5.9, 3.4 Hz, 2H), 7.20 (dd, *J* = 6.0, 3.3 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 5.63 (s, 2H) ppm. EM (EI⁺), *m/z* (%): 268 ([M]⁺, 17), 242 ([M]⁺-C₂H₂, 16), 83 (100). **EMAR** (IEA) para C₂₀H₁₂O ([M]⁺), Calc.: 268.0888; Exp.: 268.0898.

5.29. Síntesis del 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (**92b**).



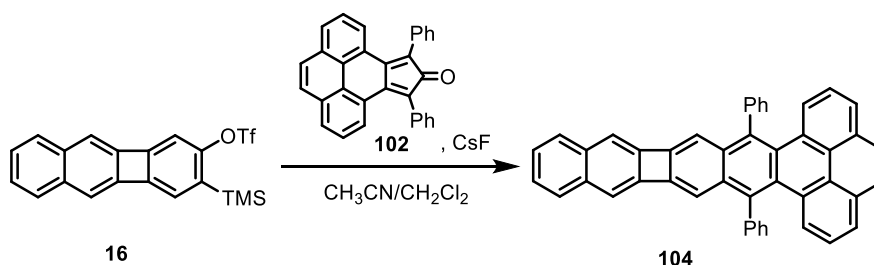
En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del compuesto **16** (67 mg, 0.16 mmol) y 2,5-

²³⁰ Onyango, E. O.; Mannes, P. Z.; Pletnev, A.; Granger, D. B.; Ai, Q.; Risko, C.; Anthony, J. E.; Gribble, G. W. *Tetrahedron Lett.*, **2020**, 61, 152182.

dimetilfurano (340 μ L, 3.17 mmol) en CH_3CN (3.2 mL) y se añadió CsF anhidro (218 mg, 1.40 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo disuelto en CH_2Cl_2 se filtró sobre SiO_2 , aislando **92b** como un sólido naranja (42 mg, 89 %).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.40 (dt, $J = 7.1, 3.5$ Hz, 2H), 7.22 (dt, $J = 5.9, 3.5$ Hz, 2H), 6.82(s, 2H), 6.77 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 1.88 (s, 6H) ppm. **^{13}C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl_3), δ : 155.12 (C), 148.05 (C), 146.54 (CH), 146.26 (C), 135.24 (C), 128.47 (CH), 126.13 (CH), 113.65 (CH), 111.75 (CH), 88.76 (C), 15.36 (CH_3) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 297.1274; Exp.: 297.1271.

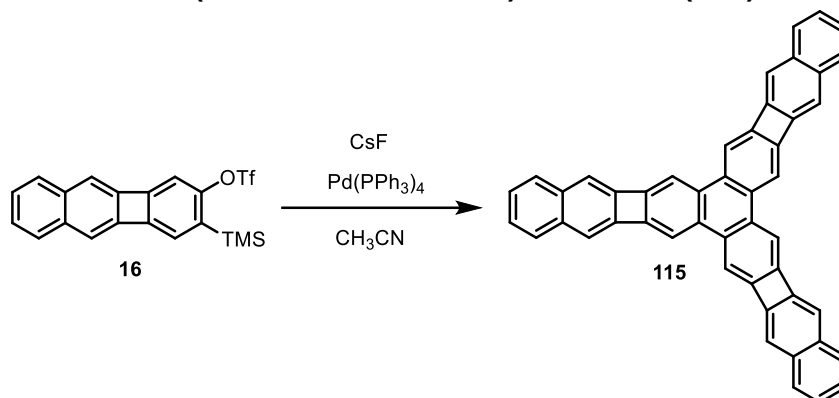
5.30. Síntesis del dibenzo[hi,mn]naftociclobuta[1,2-b]tetraceno (104).



Sobre una disolución de **16** (30 mg, 0.07 mmol) en CH_3CN seco y CH_2Cl_2 seco (2:1 mL) se añadió 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (38 mg, 0.09 mmol) y CsF anhidro (32 mg, 0.21 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando durante 14 horas. Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El residuo se filtró a través de SiO_2 con CH_2Cl_2 : Et_2O (3 : 1). El sólido obtenido se redisolvió en $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ y se dejó a reflujo durante 16h. El disolvente se evaporó y se obtuvo el compuesto **104** como un sólido amarillo (38 mg, 94%).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.88 (s, 2H), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.82 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 6.1, 3.3$ Hz, 2H), 7.55 (s, 10H), 7.39 (s, 2H), 7.35 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.26 (s, 2H) ppm. **^{13}C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl_3), δ : 146.70 (C), 145.86 (C), 142.53 (C), 137.51 (C), 135.53 (C), 133.83 (C), 132.58 (CH), 130.82 (C), 130.26 (C), 130.16 (C), 129.26 (CH), 129.05 (CH), 128.46 (CH), 127.69 (CH), 126.99 (CH), 126.51 (CH), 125.87 (C), 125.76 (CH), 124.76 (CH), 117.62 (CH), 115.78 (CH) ppm. **EM** (APCI), m/z (%): 579 ($[\text{M}]^+$, 100), 551 (23), 411(14). **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{46}\text{H}_{27}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 579.2107; Exp.: 579.2106. **UV-vis.** (CHCl_3), λ_{max} : 271, 304, 356, 384, 432, 459 nm.

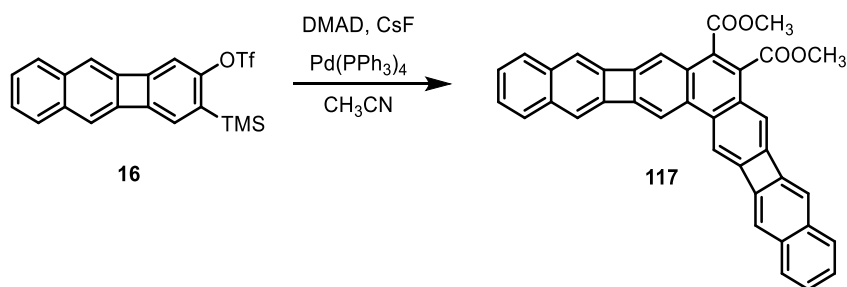
5.31. Síntesis del tris(naftociclobutadieno)trifenileno (115).



Sobre una disolución del benzobifenileno **16** (50 mg, 0.12 mmol) en CH_3CN seco (3.5 mL) se añadió $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (12 mg, 0.01 mmol) y CsF anhidro (60 mg, 0.4 mmol) y la mezcla se dejó agitando durante 14 horas. La mezcla de reacción se centrifugó y el sólido resultante se lavó sucesivamente con CH_3CN (2 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL), Et_2O (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL). El precipitado se aisló como un sólido amarillo correspondiente al producto **115** (14 mg, 58 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{48}\text{H}_{25}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 601.1951; Exp.: 601.1945.

5.32. Síntesis del bis(naftociclobutadieno)[b,h]fenantreno 117.

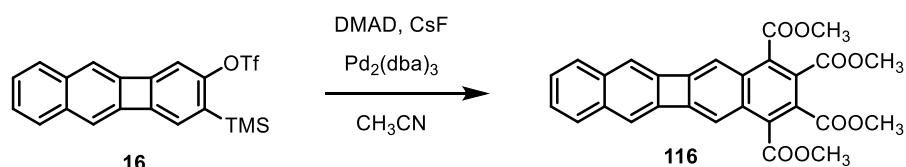


Sobre una disolución del benzobifenileno **16** (30 mg, 0.07 mmol) en CH_3CN seco (1 mL) se añadió DMAD (12 μL , 0.10 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (8 mg, 0.007 mmol) y CsF anhidro (32 mg, 0.21 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando durante 14 horas, a continuación, se centrifugó, y el precipitado resultante se lavó sucesivamente con CH_3CN (2 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y Et_2O (3 x 2 mL). El sólido resultante se secó a vacío obteniéndose el compuesto **117** como un sólido amarillo (15 mg, 79 %).

$^1\text{H RMN}$ (353 K, 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 7.98 (s, 2H), 7.60 – 7.51 (m, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.29 (dd, $J = 6.1, 3.2$ Hz, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 3.94 (s, 6H) ppm. **$^{13}\text{C RMN-DEPT}$** (353 K, 75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 168.85 (C), 149.89 (C), 148.91 (C), 146.57 (C),

146.46 (C), 136.19 (C), 136.08 (C), 134.45 (C), 130.73 (C), 130.24 (C), 129.63 (CH), 127.37 (CH), 118.25 (CH), 116.07 (CH), 112.85 (CH), 53.12 (CH₃) ppm. **EM** (APCI), m/z (%): 542 ([M]⁺, 100), 407 ([M]⁺ - 2CH₃, 10) **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₃₈H₂₂O₄ ([M]⁺) Calc.: 542.1513; Exp.: 542.1510. **UV-vis.** (CHCl₃), λ_{max}: 285, 339, 370, 394, 421, 448 nm.

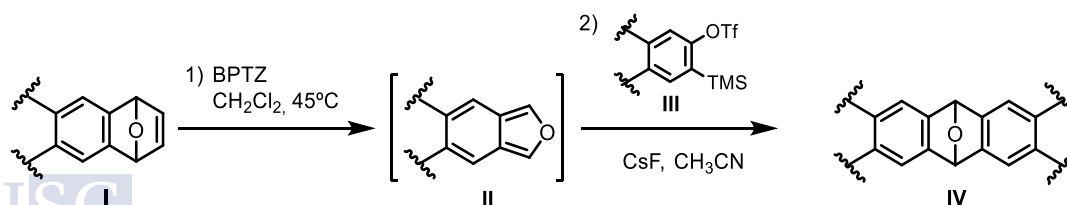
5.33. Síntesis del tetrametil dibenzo[*b,h*]bifenileno-1,2,3,4-tetracarboxilato (**116**)



Sobre una disolución del benzobifenileno **16** (50 mg, 0.12 mmol) en CH₃CN seco (3.5 mL) se añadió DMAD (73 μL, 0.6 mmol), Pd₂(dba)₃ (12mg, 0.01 mmol) y CsF anhidro (0.05 g, 0.36 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando durante 14 horas. Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; CH₂Cl₂), aislando el correspondiente cicloaducto **116** como un sólido amarillo (43 mg, 74%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.59 (dd, *J* = 6.0, 3.3 Hz, 2H), 7.37 (s, 3H), 7.33 (dd, *J* = 6.1, 3.3 Hz, 3H), 7.29 (s, 2H), 4.00 (s, 6H), 3.88 (s, 6H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 167.49 (C), 166.72 (C), 150.39 (C), 145.01 (C), 135.68 (C), 133.97 (C), 133.12 (C), 129.36 (CH), 127.93 (C), 127.23 (CH), 119.14 (CH), 114.19 (CH), 53.23 (CH₃), 53.18 (CH₃) ppm. **EM**, m/z (%): 484 ([M]⁺, 100), 453 ([M]⁺, - OCH₃, 40). **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₂₈H₂₀O₈ ([M]⁺), Calc.: 484.1153; Exp.: 484.1153. **UV-vis.** (CHCl₃), λ_{max}: 306, 395, 421 nm.

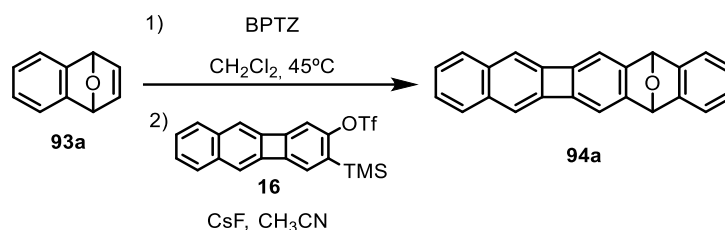
5.34. Procedimiento general para la síntesis de los epoxiCBDoligoacenos.



Una disolución del correspondiente epoxiaceno **I** y 3,6-bis(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (BPTZ) en CH₂Cl₂, se agitó a 45 °C hasta la completa desaparición del epoxiaceno de partida **I** (se sigue la reacción mediante TLC), generando *in situ* el isobenzofurano correspondiente. La mezcla de reacción se deja alcanzar temperatura ambiente y sobre esta se añade una disolución del precursor de arino **III** en CH₃CN seco. Sobre esto y

bajo una corriente de argón se añade CsF anhidro. La reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 14 h, una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y los endóxidos **IV** objetivo se purificaron mediante filtración sobre SiO₂ o por centrifugación seguida de lavados con diferentes disolventes.

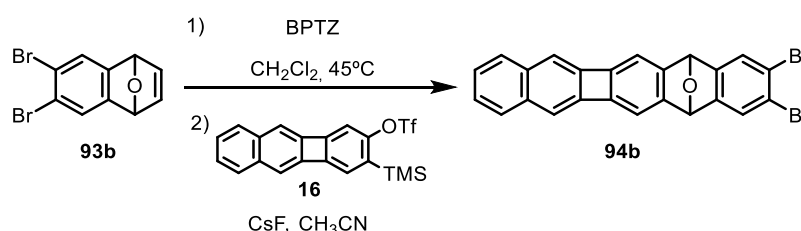
5.34.1. Síntesis del 7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]antraceno (**94a**).



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno¹⁹⁰ (**93a**) (43 mg, 0.30 mmol) y BPTZ (71 mg, 0.30 mmol) en CH₂Cl₂ (2 mL). La mezcla resultante se trató con el triflato **16** (50 mg, 0.12 mmol) en CH₃CN (2 mL) y CsF (182 mg, 1.2 mmol). La filtración sobre SiO₂ con CH₂Cl₂ proporcionó **94a** como un sólido blanco (28 mg, 73 %).

¹H RMN (323K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 2H), 7.07 – 7.01 (m, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.76 (s, 2H), 5.93 (s, 2H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (323K, 75 MHz, CDCl₃), δ: 150.43 (C), 149.26 (C), 147.83 (C), 146.12 (C), 135.43 (C), 128.66 (CH), 126.33 (CH), 120.45 (CH), 114.33 (CH), 113.30 (CH), 82.95 (CH) ppm. EM (EI⁺), m/z (%): 318 ([M]⁺, 100), 289 (92), 144 (48). EMAR (IEA) para C₂₄H₁₄O ([M]⁺), Calc.: 318.1045; Exp.: 318.1054.

5.34.2. Síntesis del 9,10-dibromo-7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]antraceno (**94b**).



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 6,7-dibromo-1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno¹⁹¹ (**93b**) (100 mg, 0.33 mmol) y BPTZ (79

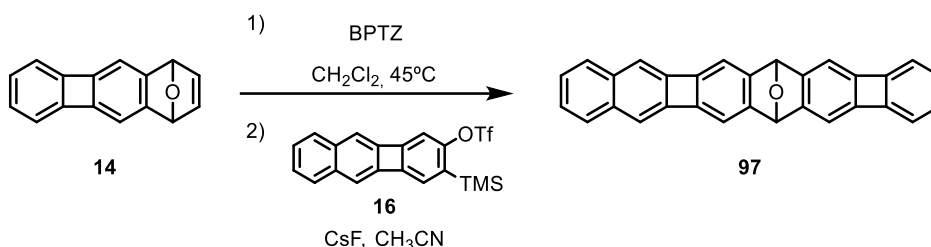
¹⁹⁰ Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674.

¹⁹¹ Akita, R.; Kawanishi, K.; Hamura, T. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094.

mg, 0.33 mmol) en CH_2Cl_2 (8 mL) La mezcla resultante se trató con el triflato **16** (75 mg, 0.18 mmol) en CH_3CN (8 mL) y CsF (81 mg, 0.53 mmol). La filtración sobre SiO_2 con CH_2Cl_2 proporcionó **94b** como un sólido verde (36 mg, 42 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.55 (s, 2H), 7.41 (dd, $J = 5.9, 3.4$ Hz, 2H), 7.22 (dd, $J = 5.9, 3.4$ Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 5.90 (s, 2H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 149.80 (C), 149.00 (C), 148.90 (C), 145.66 (C), 135.33 (C), 128.75 (CH), 126.50 (CH), 125.70 (CH), 122.00 (C), 114.82 (CH), 113.45 (CH), 82.28 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 474.9328; Exp.: 474.9325. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 363, 382, 404 nm.

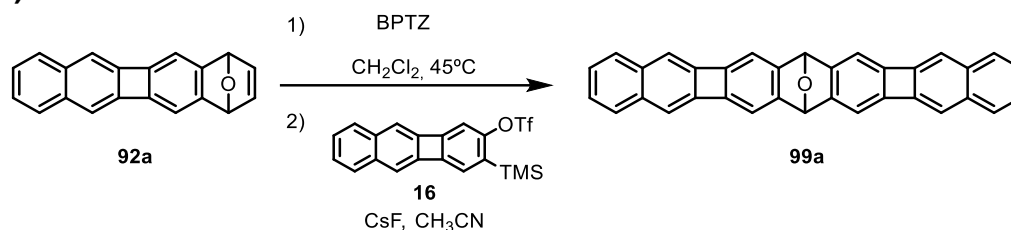
5.34.3. Síntesis del 6,15-dihidro-6,15-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*i*]antraceno (**97**).



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[*b*]bifenileno (**14**) (75 mg, 0.344 mmol) y BPTZ (80 mg, 0.34 mmol) en CH_2Cl_2 (8.5 mL) La mezcla resultante se trató con el triflato **16** (50 mg, 0.12 mmol) en CH_3CN seco (8.5 mL) y CsF anhidro (90 mg, 0.59 mmol). El sólido se recogió mediante centrifugación, se realizaron lavados asistidos con sonicación con CH_3CN (2 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y Et_2O (3 x 2 mL), y el sólido resultante se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **97** como un sólido blanco (30 mg, 65 %).

$^1\text{H RMN}$ (363K, 500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 7.42 (dd, $J = 5.9, 3.4$ Hz, 2H), 7.24 (dd, $J = 6.0, 3.3$ Hz, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 6.69 (dd, $J = 4.9, 2.8$ Hz, 2H), 6.53 (dd, $J = 4.8, 2.8$ Hz, 2H), 5.76 (s, 2H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (363K, 126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 150.99 (C), 150.49 (C), 150.33 (C), 149.58 (C), 149.27 (C), 146.36 (C), 135.75 (C), 128.94 (CH), 128.77 (CH), 126.67 (CH), 117.01 (CH), 114.58 (CH), 113.35 (CH), 112.22 (CH), 83.33 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}$ ($[\text{M}]^+$), Calc.: 392.1196; Exp.: 392.1197. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 342, 364, 388, 409 nm.

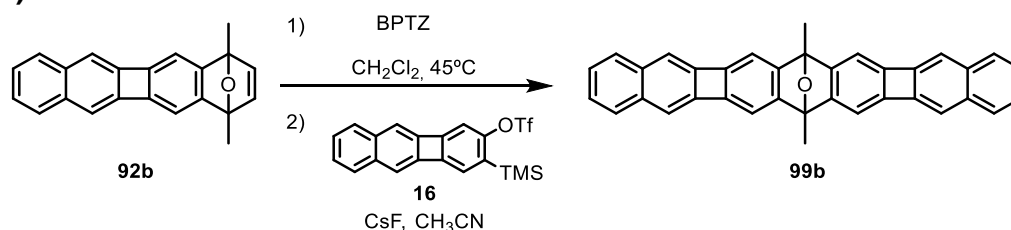
5.34.4. Síntesis del 7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*l*]antraceno (99a).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (**92a**) (32 mg, 0.12 mmol) y BPTZ (28 mg, 0.12 mmol) en CH_2Cl_2 (11 mL). La mezcla resultante se trató con el triflato **16** (45 mg, 0.11 mmol) en CH_3CN seco (7 mL) y CsF anhidro (198 mg, 1.3 mmol). El sólido se recogió mediante centrifugación, se realizaron lavados asistidos con sonicación con CH_3CN (2 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y Et_2O (3 x 2 mL), y el sólido resultante se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **99a** como un sólido amarillo (25 mg, 50 %).

$^1\text{H RMN}$ (363 K, 500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 7.35 (dd, $J = 5.9, 3.3$ Hz, 4H), 7.16 (dd, $J = 6.0, 3.3$ Hz, 4H), 6.91 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 5.76 (s, 2H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (363 K, 126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 150.19 (C), 149.76 (C), 146.26 (C), 135.74 (C), 128.96 (CH), 126.71 (CH), 114.74 (CH), 113.45 (CH), 83.29 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 443.1430; Exp.: 443.1427. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 286, 321, 388, 411 nm.

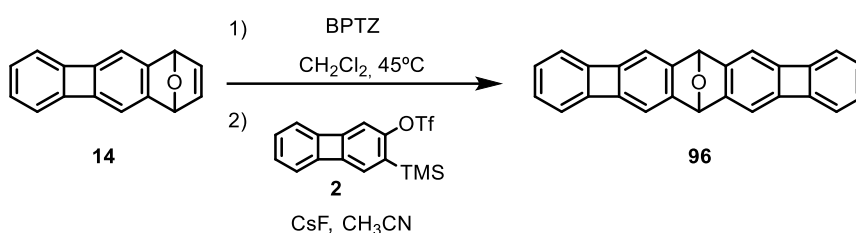
5.34.5. Síntesis del 7,16-dimetil-7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*l*]antraceno (99b).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución de 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (**92b**) (25 mg, 0.08 mmol) y BPTZ (19 mg, 0.08 mmol) en CH_2Cl_2 (2.8 mL). La mezcla resultante se trató con el triflato **16** (32 mg, 0.08 mmol) en CH_3CN seco (5 mL) y CsF anhidro (140 mg, 0.91 mmol). La filtración sobre SiO_2 con CH_2Cl_2 proporcionó **99b** como un sólido amarillo (19 mg, 53 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.43 – 7.34 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 6.83 (s, 4H), 6.76 (s, 4H), 2.01 (s, 6H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 153.06 (C), 149.11 (C), 146.09 (C), 135.32 (C), 128.62 (CH), 126.30 (CH), 114.19 (CH), 111.62 (CH), 87.13 (C), 14.03 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₃₆H₂₃O ([M+H]⁺), Calc.: 471.1743; Exp.: 471.1741. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max}: 285, 321, 387, 410 nm.

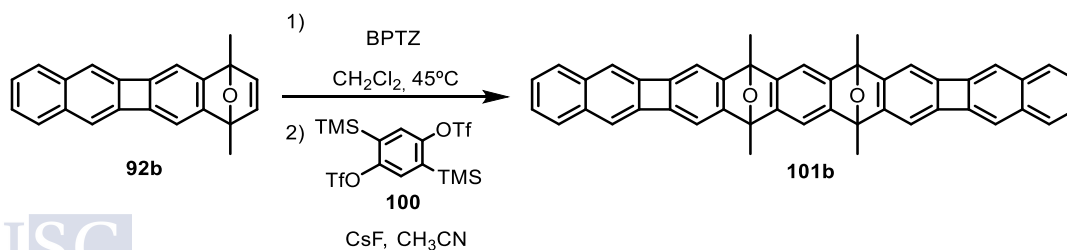
5.34.6. Síntesis del 6,13-dihidro-6,13-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*η*]antraceno (**96**).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[*b*]bifenileno (**14**) (40 mg, 0.18 mmol) y BPTZ (43 mg, 0.18 mmol) en CH₂Cl₂ (4.5 mL) La mezcla resultante se trató con el triflato **2** (35 mg, 0.09 mmol) en CH₃CN seco (4.5 mL) y CsF anhidro (66 mg, 0.43 mmol). La filtración sobre SiO₂ con CH₂Cl₂ proporcionó **96** como un sólido amarillo (23 mg, 74 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 6.67 (s, 4H), 6.66 – 6.62 (m, 4H), 6.49 – 6.45 (m, 4H), 5.70 (s, 2H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 150.51 (C), 150.13 (C), 149.28 (C), 128.29 (CH), 116.54 (CH), 111.95 (CH), 82.97 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₂₆H₁₅O ([M+H]⁺), Calc.: 343.1117; Exp.: 343.115. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max}: 355, 368, 388 nm.

5.34.7. Síntesis del diepoxibis(naftociclobutano)pentaceno **101b**.



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 se preparó una disolución del 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (**92b**) (40 mg, 0.13 mmol) y BPTZ (35 mg, 0.15 mmol) en CH₂Cl₂ (4 mL) La mezcla resultante se trató con el bisarino **100** (35 mg, 0.07 mmol) en CH₃CN seco (5 mL) y CsF anhidro (120 mg, 0.81 mmol). El

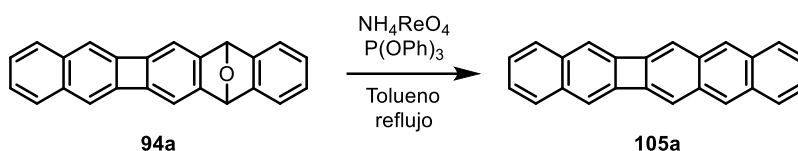
residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂ desactivada con Et₃N; hexano/AcOEt, 9:1) obteniéndose el producto **101b** como un sólido amarillo (8 mg, 20%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.32 (dd, *J* = 6.1, 3.2 Hz, 4H), 7.15 (dd, *J* = 6.2, 3.3 Hz, 4H), 6.98 (s, 2H), 6.76 (s, 4H), 6.67 (s, 4H), 2.02 (s, 12H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 153.70 (C), 150.14 (C), 148.77 (C), 146.08 (C), 135.21 (C), 128.52 (CH), 126.20 (CH), 114.01 (CH), 111.70 (CH), 110.38 (CH), 87.07 (C), 14.19 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₄₆H₃₁O₂ ([M+H]⁺), Calc.: 615.2319; Exp.: 615.2316. **UV-vis.** (CHCl₃), λ_{max}: 272, 302, 312, 320, 362, 381, 403 nm.

5.35. Procedimiento general para la aromatización desoxigenativa de los epoxyCBDoligoacenos.

En un matraz de fondo redondo bien seco, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se prepara una disolución de NH₄ReO₄ y P(OPh)₃ en tolueno seco. Transcurridos 20 min se añade el correspondiente endóxido y se deja con agitación la reacción durante 14 h con temperatura. Entonces se aísla el sólido mediante centrifugación, con lavados asistidos con sonicación, con porciones de CH₂Cl₂, H₂O, CH₃OH, CH₂Cl₂ y se seca a vacío para proporcionar los correspondientes productos aromáticos.

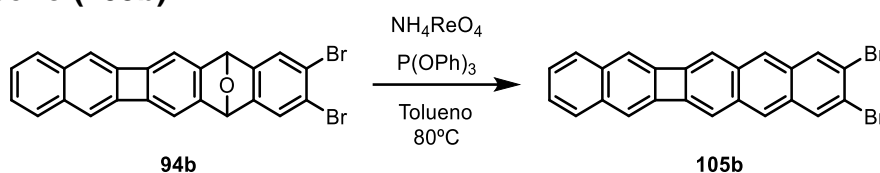
5.35.1. Síntesis del nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]antraceno (**105a**).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 el NH₄ReO₄ (2.7 mg, 0.012 mmol), el P(OPh)₃ (30 μL, 0.1 mmol) en tolueno seco (4.7 mL) reaccionó con **94a** (27 mg, 0.08 mmol) a reflujo. El precipitado resultante se centrifugó y lavó sucesivamente con CH₂Cl₂ (1 x 2 mL), H₂O (2 mL), CH₃OH (2 x 2 mL) y CH₂Cl₂ (2 x 2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **105a** como un sólido verde (18 mg, 70 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para C₂₄H₁₄ ([M]⁺), Calc.: 302.1090; Exp.: 302.1085. **UV-vis.** (CHCl₃), λ_{max}: 312, 327, 407, 433 nm.

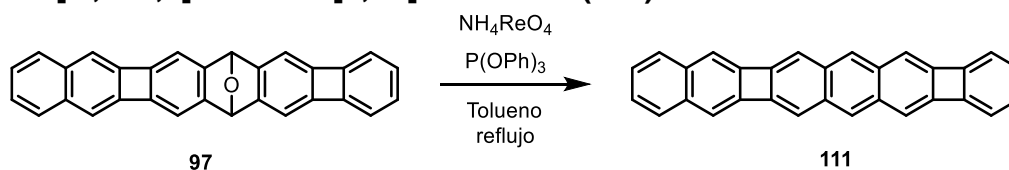
5.35.2. Síntesis del 9,10-dibromonafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]antraceno (105b).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 el NH_4ReO_4 (1 mg, 0.002 mmol), el P(OPh)_3 (20 μL , 0.08 mmol) en tolueno seco (3 mL) reaccionó con **94b** (30 mg, 0.06 mmol) a 80 °C. El precipitado resultante se centrifugó y lavó sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **105b** como un sólido verde (24 mg, 80 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 457.9300; Exp.: 457.9298. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 322, 334, 345, 387, 414, 440 nm.

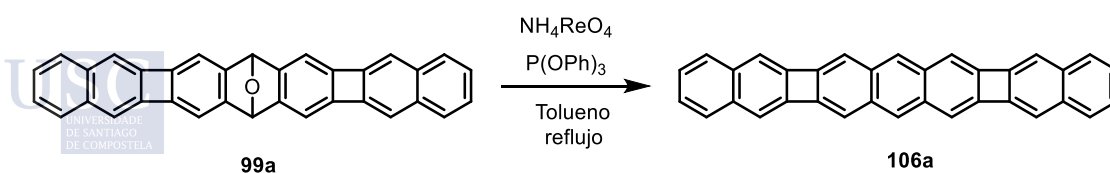
5.35.3. Síntesis del benzo[3,4]ciclobuta[1,2-b]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-]antraceno (111).



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 el NH_4ReO_4 (1 mg, 0.002 mmol), el P(OPh)_3 (20 μL , 0.08 mmol) en tolueno seco (3.4 mL) reaccionó con **97** (27 mg, 0.07 mmol) a reflujo. El precipitado resultante se centrifugó y lavó sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **111** como un sólido verde pálido (17 mg, 65 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{30}\text{H}_{16}$ ($[\text{M}]^+$), Calc.: 376.1247; Exp.: 376.1251 **UV-Vis.** (CH_2Cl_2) λ_{max} , 337, 348, 432, 458 nm.

5.35.4. Síntesis del bis(naftociclobutano)antraceno 106a.

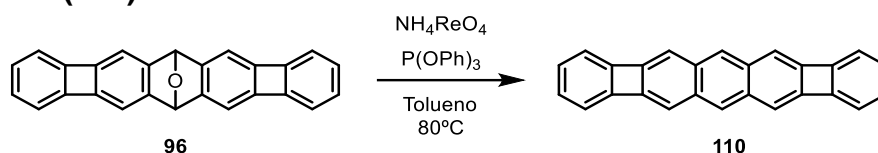


Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 el NH_4ReO_4 (1 mg, 0.002 mmol), el P(OPh)_3 (20 μL , 0.08 mmol) en tolueno seco (4 mL) reaccionó con **99a** (27 mg, 0.07

mmol) a reflujo. El precipitado resultante se centrifugó y lavó sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **106a** como un sólido amarillo (21 mg, 70 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ ($[\text{M}]^+$), Calc.: 426.1403; Exp.: 426.1400.

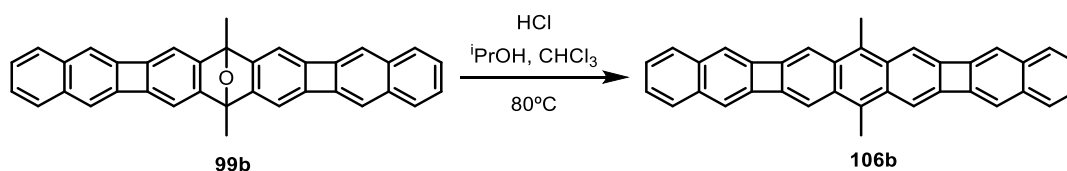
5.35.5. Síntesis del benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*l*]antraceno (**110**).



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.35 el NH_4ReO_4 (1 mg, 0.002 mmol), el P(OPh)_3 (20 μL , 0.08 mmol) en tolueno seco (1 mL) reaccionó con **96** (30 mg, 0.09 mmol) a reflujo. El precipitado resultante se centrifugó y lavó sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **110** como un sólido blanco (20 mg, 70 %).

EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{26}\text{H}_{15}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 327.1168; Exp.: 327.1170. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 332, 342, 424, 451 nm.

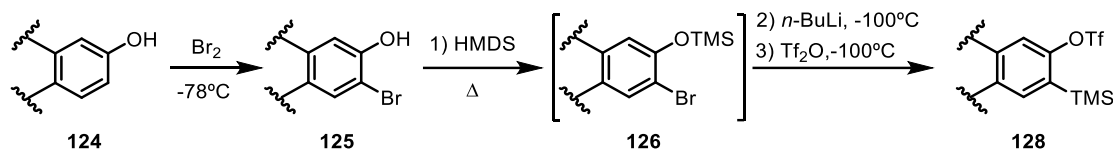
5.36. Síntesis del 7,16-dimetilnafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*l*]antraceno (**106b**).



Se preparó una disolución de **99b** (0.01 g, 0.023 mmol) en *i*-PrOH (0.7 mL), CHCl_3 (0.25 mL) y HCl (0.05 mL, 37%). La mezcla de reacción se calentó durante 24 horas a 80°C . Transcurrido este tiempo se permitió a la reacción alcanzar temperatura ambiente, se añadió una disolución saturada de NaHCO_3 (2 mL) y la fase acuosa se extrajo con CHCl_3 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se evaporaron bajo presión reducida. El sólido resultante se lavó sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 2 mL), CH_3OH (2 mL) y Et_2O (2 mL), y se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **106b** como un sólido naranja (8 mg, 76 %).

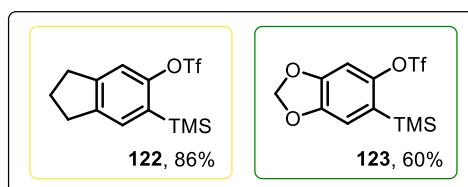
EMAR (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{33}\text{H}_{22}$ ($[\text{M}]^+$), Calc.: 454.1716; Exp.: 454.1709. **UV-vis.** (1,2,4-Triclorobenceno), λ_{max} : 360, 450, 479 nm.

5.37. Procedimiento general para la síntesis de *o*-triflatos de (trimetilsilil)arilo.¹¹³



Sobre una disolución del fenol **124** en CH_2Cl_2 anhidro (0.4 M) enfriada a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añadió una disolución de bromo (1 equiv) en CH_2Cl_2 (1 M) gota a gota. Una vez terminada la adición se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente, transcurrida una hora se añadió una disolución de Na_2SO_3 (10%) y se extrajo con CH_2Cl_2 . Las fases orgánicas reunidas se secaron, filtraron y concentraron bajo presión reducida. El crudo se purificó mediante cromatografía en columna.

Se preparó una disolución del *o*-bromohidroxiareno correspondiente **125** y HMDS (1.1 equiv) en THF (0.30 M) se calentó a reflujo durante 90 min en un matraz de fondo redondo provisto de refrigerante y bajo atmósfera de argón. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el exceso de HMDS y el NH_3 generado durante la reacción, obteniéndose **126** de forma cuantitativa. El residuo se disolvió en THF seco (0.15 M), se enfrió a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y sobre la disolución resultante se añadió *n*-BuLi (1.1 equiv) gota a gota. Terminada la adición, se permitió subir la temperatura lentamente hasta alcanzar $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se volvió a enfriar a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adicionó lentamente Tf_2O (1.2 equiv). La temperatura se dejó subir de nuevo a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la reacción se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de NHCO_3 . Una vez se alcanzó temperatura ambiente, las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et_2O . Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente **128**. Durante esta tesis los compuestos **122**²⁰⁶ y **123**²⁰⁷ se sintetizaron siguiendo esta metodología.

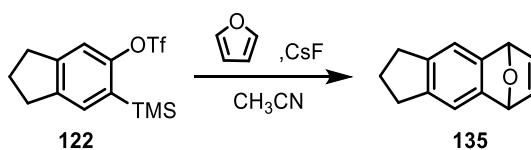


¹¹³ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

²⁰⁶ Hermann, K.; Pratumyot, Y.; Polen, S.; Hardin, A. M.; Dalkilic, E.; Dastan, A.; Badjic J. D. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3550.

²⁰⁷ Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Perez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.*, **2006**, *15*, 3347

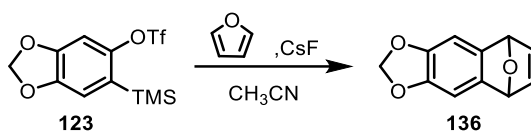
5.38. Síntesis del 2,3,5,8-tetrahidro-1*H*-5,8-epoxiciclopenta[*b*]naftaleno (135).



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del compuesto **122** (500 mg, 1.47 mmol) y furano (860 μL , 11.82 mmol) en CH_3CN (30 mL) y se añadió CsF anhidro (673 mg, 4.43 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ Et_2O , 7/3), aislando **135** como un sólido blanco (262 mg, 96 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.18 (s, 2H), 7.08 (s, 2H), 5.71 (s, 2H), 2.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.20 – 2.08 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 147.66 (C), 143.20 (CH), 140.61 (C), 117.03 (CH), 82.29 (CH), 32.52 (CH_2), 25.58 (CH_2) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 185.0961; Exp.: 185.0954.

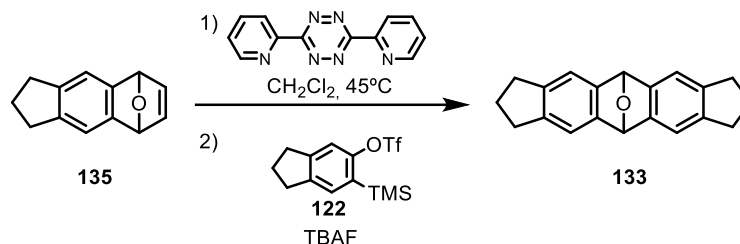
5.39. Síntesis del 5,8-dihidro-5,8-epoxinafto[2,3-*d*][1,3]dioxol (136).²⁰⁸



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del compuesto **123** (264 mg, 0.77 mmol) y furano (280 μL , 3.86 mmol) en CH_3CN (12 mL) y se añadió CsF anhidro (468 mg, 3.08 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ Et_2O , 7/3) aislando **136** como un sólido blanco (121 mg, 84 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.04 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 5.94 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 5.89 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 5.64 (s, 2H) ppm.

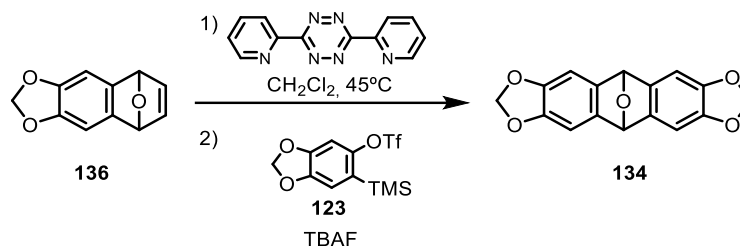
5.40. Síntesis del 1,2,3,5,7,8,9,11-octahidro-5,11-epoxidiciclopenta[*b*,*l*]antraceno (**133**).



Sobre una disolución de 2,3,5,8-tetrahydro-1*H*-5,8-epoxiciclopenta[*b*]naftaleno (130 mg, 0.71 mmol) en CH₂Cl₂ seco (12 mL) se añadió 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (167 mg, 0.71 mmol) y la mezcla se agitó hasta la desaparición de **135**. A continuación, se añadió **122** (178 μ L, 0.62 mmol) y una disolución de TBAF anhidro (700 μ L, 0.70 mmol, 1M). La mezcla de reacción se dejó agitando 2 horas. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se filtró sobre SiO₂ con CH₂Cl₂, aislando **133** como un sólido blanco (170 mg, 87 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 7.15 (s, 4H), 5.93 (s, 2H), 2.88 – 2.70 (m, 8H), 2.21 – 1.86 (m, 4H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ : 147.18 (C), 141.72 (C), 116.79 (CH), 82.69 (CH), 32.70 (CH₂), 25.67 (CH₂) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₂₀H₁₉O ([M+H]⁺), Calc.: 275.1430; Exp.: 275.1425.

5.41. Síntesis del 5,11-dihidro-5,11-epoxiantra[2,3-*d*:6,7-*d'*]bis([1,3]dioxol) (**134**)

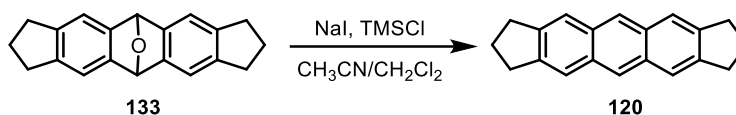


Sobre una disolución de 2,3,5,8-tetrahydro-1*H*-5,8-epoxiciclopenta[*b*]naftaleno (782 mg, 4.16 mmol) en CH₂Cl₂ seco (47 mL) se añadió 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (1017 mg, 4.31 mmol) y la mezcla se agitó hasta la desaparición de **136**. A continuación, se añadió **123** (830 μ L, 3.20 mmol) y una disolución de TBAF anhidro (4.1 mL, 4.07 mmol, 1M). La mezcla de reacción se dejó agitando 2 horas. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se filtró sobre SiO₂ con CH₂Cl₂ aislando **134** como un sólido blanco (560 mg, 62 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 6.84 (s, 4H), 5.94 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 5.88 (s, 2H), 5.86 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ : 145.23 (C), 142.89 (C),

103.37 (CH), 101.45 (CH₂), 82.95 (CH) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₁₆H₁₁O₅ ([M+H]⁺), Calc.: 283.0601; Exp.: 283.0599.

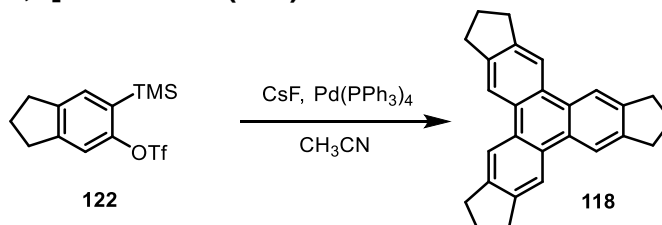
5.42. Síntesis del 1,2,3,7,8,9-hexahidrodiciclopenta[*b*,*l*]antraceno (**120**).



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 1,2,3,5,7,8,9,11-octahidro-5,11-epoxidiciclopenta[*b*,*l*]antraceno (50 mg, 0.18 mmol) en CH₃CN (1.9 mL). Sobre esta disolución se añadió gota a gota TMSCl (140 μL, 1.09 mmol) recién destilado y por último se agregó NaI seco (164 mg, 1.09 mmol). La disolución se dejó con agitación en ausencia de luz durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se añadió una disolución saturada de Na₂S₂O₅ (10 mL). La fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 3:2) obteniendo el 1,2,3,7,8,9-hexahidrodiciclopenta[*b*,*l*]antraceno como un sólido blanco (**120**, 20 mg, 42%)

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8.21 (s, 2H), 7.76 (s, 4H), 3.07 (t, J = 7.3 Hz, 8H), 2.15 (p, J = 7.3 Hz, 4H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ: 143.01 (C), 131.36 (C), 124.69 (CH), 121.66 (CH), 32.75 (CH₂), 26.46 (CH₂) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para C₂₀H₁₉ ([M+H]⁺), Calc.: 259.1481; Exp.: 259.1482.

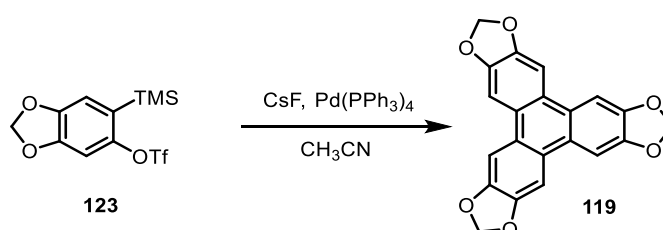
5.43. Síntesis del 2,3,6,7,8,11,12,13-octahidro-1H-triciclopenta[*b*,*h*,*n*]trifenileno (**118**).



Sobre una disolución del compuesto **122** (472 mg, 1.40 mmol) en CH₃CN seco (10 mL) se añadió Pd(PPh₃)₄ (161 mg, 0.139 mmol) y CsF anhidro (636 mg, 4.18 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando durante 14 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 9/1) aislando **118** como un sólido blanco (30 mg, 19 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.47 (s, 6H), 3.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H), 2.21 (p, $J = 7.4$ Hz, 6H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 143.44 (C), 128.81 (C), 118.38 (CH), 33.17 (CH_2), 26.03 (CH_2) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{27}\text{H}_{25}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 349.1951; Exp.: 349.1949.

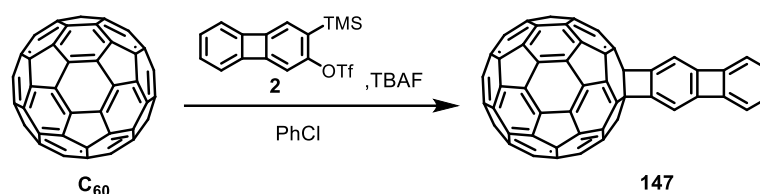
5.44. Síntesis del trifenileno[2,3-*d*:6,7-*d'*:10,11-*d''*]tris([1,3]dioxol) (**119**).



Sobre una disolución del precursor **123** (462 mg, 1.35 mmol) en CH_3CN seco (9 mL) se añadió $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (156 mg, 0.135 mmol) y una disolución de TBAF anhidro (1.5 mL, 1.48 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando durante 6 horas. Una vez transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se centrifugó y el precipitado resultante se lavó sucesivamente con CH_3CN (2 x 2 mL), H_2O (2 mL), CH_3OH (2 x 2 mL), Et_2O (2 x 2 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 2 mL). Tras secar a vacío, se aisló el producto **119**²⁰³ (49 mg, 30 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ : 8.17 (s, 6H), 6.17 (s, 6H) ppm.

5.45. Síntesis del aducto **147** derivado de fullereno C_{60} .

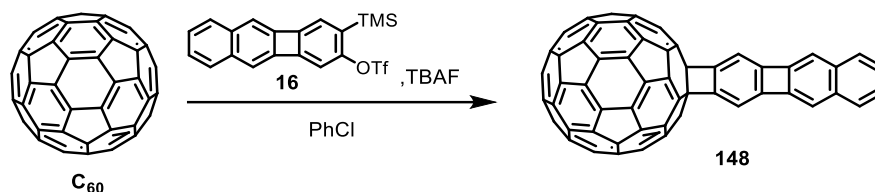


Sobre una disolución del trifluorometanesulfonato de 3-(trimetilsilil)bifenilen-2-ilo (**2**) (103 mg, 0.28 mmol) y C_{60} (100 mg, 0.14 mmol) en PhCl (14 mL se añadió una disolución de TBAF anhidro (278 μL , 0.28 mmol, 1M) durante 2h. La reacción se dejó agitando durante 2h más. Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , CS_2) recuperando el C_{60} que no reaccionó (54 mg) y el aducto **147** (21 mg, 17%, 37% en base al C_{60} recuperado) como un sólido oscuro.

²⁰³ Voisin, E.; Williams, V. E. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9, 2994.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.27 (s, 2H), 6.89 (m, 2H), 6.85 (m, 2H) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) for C_{72}H_6 ($[\text{M}]^+$), Calc.: 870.0464; Exp.: 870.0486.

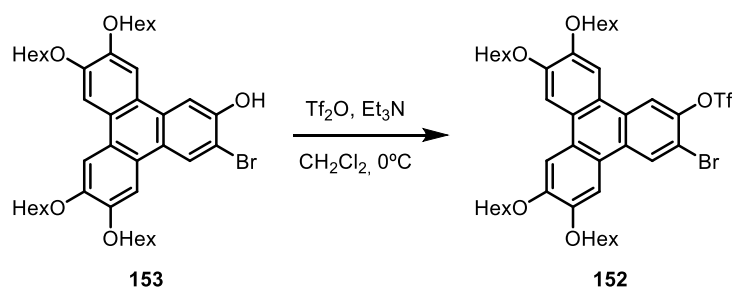
5.46. Síntesis del aducto **148** derivado de fullereno C_{60} .



Sobre una disolución del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)benzo[*b*]bifenilén-2-ilo (**16**) (70 mg, 0.17 mmol) y C_{60} (60 mg, 0.08 mmol) en PhCl (8 mL), se añadió una disolución de TBAF anhidro (167 μL , 0.17 mmol, 1M) durante 2h. La reacción se dejó agitando durante 2h más. Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , CS_2) recuperando el C_{60} que no reaccionó (40 mg) y el aducto **148** (11 mg, 14%, 39% en base al C_{60} recuperado) como un sólido oscuro.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.57 (m, 4H), 7.33 (m, 2H), 7.15 (s, 2H) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C_{76}H_8 ($[\text{M}]^+$), Calc.: 920.0621; Exp.: 920.0626.

5.47. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilén-2-ilo (**152**)



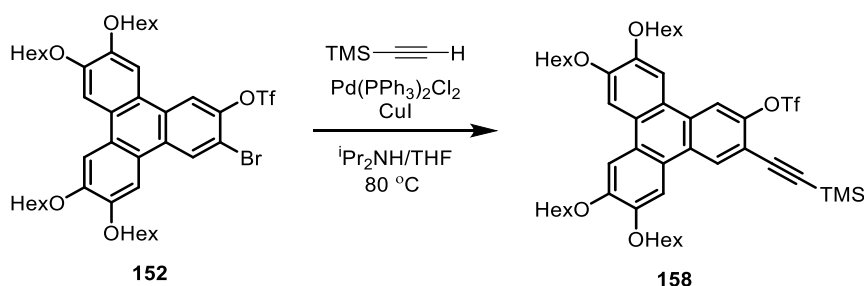
Sobre una disolución del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilén-2-ol^{142a} (120 mg, 0.17 mmol) en CH_2Cl_2 seco (1.7 mL) bajo atmósfera de argón se añadió Et_3N recién destilada (46 μL , 0.33 mmol). La mezcla se enfrió a 0 °C y se añadió Tf_2O (56 μL , 0.33 mmol) gota a gota. Después de 10 min, la reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente. Transcurridas 2 h, se añadió una disolución saturada de NaHCO_3 (5 mL) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3x5 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na_2SO_4

^{142a} Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

anhido, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 3:2), obteniéndose el compuesto **152** (132 mg, 92%) como un sólido blanco.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.42 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 4.24 – 4.16 (m, 8H), 2.01 – 1.91 (m, 8H), 1.60 (dq, $J = 12.1, 6.9, 4.8$ Hz, 8H), 1.43 (dq, $J = 6.2, 3.1, 2.7$ Hz, 16H), 1.06 – 0.91 (m, 12H) ppm. **^{13}C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl_3), δ : 150.62 (C), 150.52 (C), 149.37 (C), 144.47(C), 129.58 (C), 129.18 (C), 128.46 (CH), 124.78 (C), 124.72 (C), 121.71 (C), 121.14 (C), 116.39 (CH), 112.26 (C), 106.60 (C), 106.46 (C), 106.34 (C), 69.48 (CH_2), 31.85 (CH_2), 29.50 (CH_2), 29.45 (CH_2), 25.99 (CH_2), 22.81 (CH_2), 14.19 (CH_3) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{43}\text{H}_{59}\text{BrF}_3\text{O}_7\text{S}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 855.3111; Exp.: 855.3112.

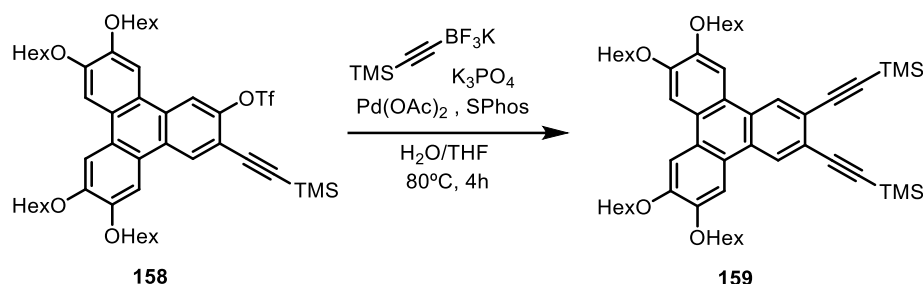
5.48. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-((trimetilsilil)etinil) trifenilen-2-ilo (**158**).



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se añadió el trifluorometanosulfonato de 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilen-2-ilo (930 mg, 1.09 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (38 mg, 0.054 mmol) y CuI (10.3 mg, 0.054 mmol) y se disolvió en una mezcla 1:1 de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ y THF (5.4 mL:5.4 mL) secos. Por último, se añade etiniltrimetilsilano (1 mL, 7.08 mmol). Al terminar la adición la reacción se calentó a 80 °C durante 20 horas. Se concentró bajo presión reducida y a continuación el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 ; hexano/ CH_2Cl_2 , 9:1), obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-((trimetilsilil)etinil)trifenilen-2-ilo (**158**) (897 mg, 91 %) como un sólido amarillo.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.62 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.77 (s, 1H), 4.24 (d, $J = 6.5$ Hz, 8H), 1.95 (t, $J = 7.1$ Hz, 8H), 1.64 – 1.54 (m, 8H), 1.41 (dt, $J = 7.3, 3.8$ Hz, 16H), 0.96 – 0.91 (m, 12H), 0.34 (s, 9H) ppm. **EMAR** (APCI-FIA-TOF) para $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{F}_3\text{O}_7\text{SSi}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 873.4402; Exp.: 873.4418.

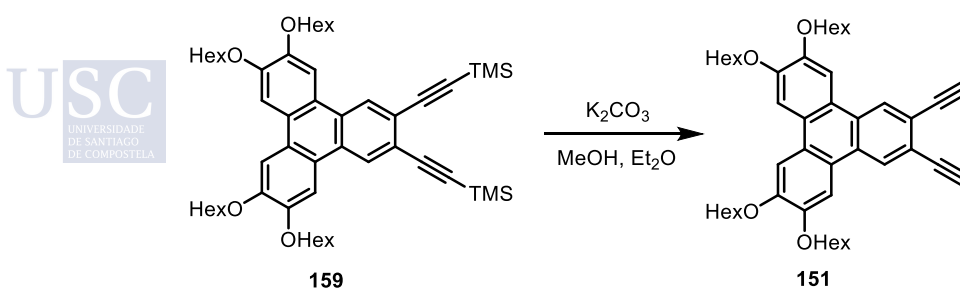
5.49. Síntesis del ((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (159).



En un matraz de fondo redondo de 2 bocas provisto de agitación magnética, se añadió $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4 mg, 0.014 mmol), SPhos (12 mg, 0.03 mmol), (trimetilsilil)etinitrfluoroborato de potasio (148 mg, 0.72 mmol) y K_3PO_4 (408 mg, 1.92 mmol), y sobre esta mezcla se agregó una disolución del trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-((trimetilsilil)etinil)trifenileno-2-ilo (**158**) (450 mg, 0.51 mmol) en THF (1.4 mL) y H_2O desoxigenada (150 μL). La mezcla se puso a reflujo durante 4h, transcurrido este tiempo se dejó que alcanzase temperatura ambiente y se evaporó el disolvente. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , Hex: CH_2Cl_2 , 3:2), proporcionando el ((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) como un sólido amarillo verdoso (304mg, 85 %)

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.57 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.76 (s, 2H), 4.25 (dt, $J = 8.9, 6.5$ Hz, 8H), 1.96 (tq, $J = 10.7, 6.5$ Hz, 8H), 1.59 (d, $J = 15.2$ Hz, 8H), 1.42 (dd, $J = 7.5, 3.7$ Hz, 16H), 0.95 (h, $J = 3.2$ Hz, 12H), 0.37 (s, 18H) ppm. $^{13}\text{C RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3), δ : 150.39 (C), 149.56 (C), 128.70 (C), 127.48 (CH), 124.99 (C), 122.74 (C), 122.57 (C), 107.54 (CH), 107.16 (CH), 104.27 (C), 98.07 (C), 69.75 (CH_2), 31.82 (CH_2), 29.54 (CH_2), 25.99 (CH_2), 22.79 (CH_2), 14.16 (CH_3), 0.35 (CH_3) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{O}_{74}\text{Si}_2$ ($[\text{M}]^+$), Calcd.: 820.5277; Exp.: 820.5269.

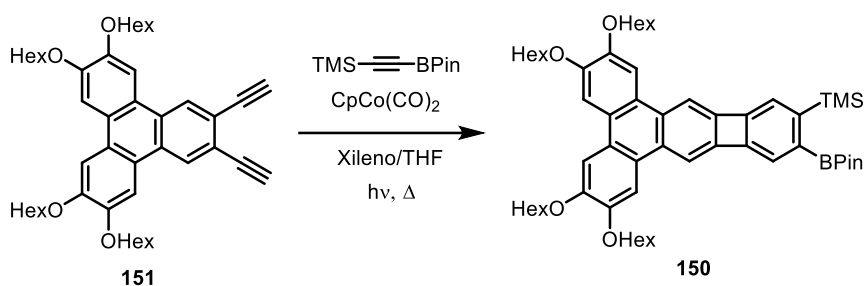
5.50. Síntesis del 2,3-dietinil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (151).



Sobre una suspensión de carbonato potásico (182 mg, 1.31 mmol) en MeOH (4.4 mL, 1.1 M) se añadió una disolución de ((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (**159**, 360 mg, 0.44 mmol) en Et₂O (730 μ L, 0.6 M). Se dejó con agitación durante 2 horas, transcurrido este tiempo se añadió una disolución saturada de NH₄Cl (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, proporcionando el producto 2,3-dietinil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (**151**) de manera cuantitativa como un sólido marrón.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 8.42 (s, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 4.19 (q, J = 6.6 Hz, 8H), 3.45 (s, 2H), 1.96 (p, J = 6.8 Hz, 8H), 1.60 (t, J = 7.5 Hz, 8H), 1.49 – 1.39 (m, 16H), 1.01 – 0.93 (m, 12H) ppm. ¹³C RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃), δ : 150.19 (C), 149.34 (C), 128.70 (C), 127.62 (CH), 124.79 (C), 122.20 (C), 121.27 (C), 106.68 (CH), 106.45 (CH), 82.91(CH), 80.63(C), 69.43 (CH₂), 31.85 (CH₂), 29.54 (CH₂), 25.99 (CH₂), 22.80 (CH₂), 14.18 (CH₃) ppm. EMAR (APCI-DIP-TOF) para C₄₆H₆₀O₄ ([M]⁺), Calc.: 676.4486; Exp.: 676.4481.

5.51. Síntesis del trimetil(2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[3,4]ciclobuta[1,2-b]trifenileno-11-il)silano (**150**)

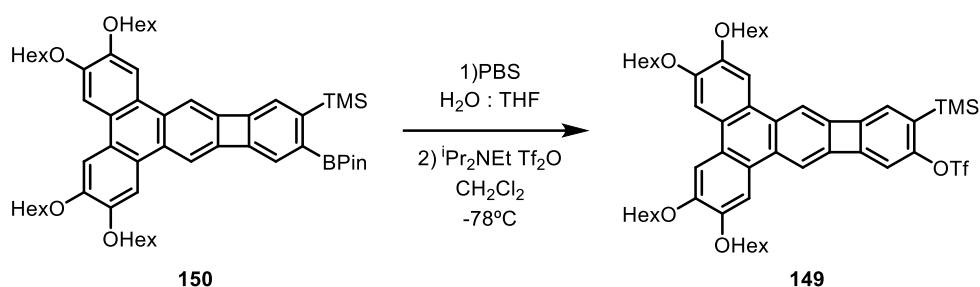


En un matraz Schlenk, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de 2,3-dietinil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (**151**, 270 mg, 0.40 mmol), CpCo(CO)₂ (13 μ L, 0.10 mmol), trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etinil)silano (90 mg, 0.40 mmol) en xileno (4 mL) y THF (3 mL). Se añadió mediante un adicionador lento durante 3 horas a otro Schlenk que contenía una disolución de trimetil((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)etinil)silano (268 mg, 1.20 mmol) en xileno (6 mL) irradiado con una lámpara de 300 W conectada a un potenciómetro al 50 % a una distancia de 5-6 cm. Se irradia adicionalmente durante 1 hora más. Se evaporan los disolventes y se purifica mediante cromatografía en columna

(SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 3:2), obteniéndose el compuesto **150** como un sólido naranja (96 mg, 30%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.80 (s, 1H), 7.78 (s, 4H), 7.72 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 4.21 (t, J = 6.5 Hz, 8H), 1.97 – 1.90 (m, 8H), 1.56 (d, J = 6.8 Hz, 8H), 1.40 (dt, J = 7.0, 3.7 Hz, 16H), 1.36 (s, 12H), 0.94 (h, J = 3.5 Hz, 12H), 0.35 (s, 9H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 152.46 (C), 150.57 (C), 149.52 (C), 149.30 (C), 149.18 (C), 149.14 (C), 129.44 (C), 129.21 (C), 124.67 (CH), 124.36 (C), 123.27 (CH), 112.19 (CH), 111.90 (CH), 106.99 (CH), 83.98 (C), 69.89 (CH₂), 69.48 (CH₂), 31.84 (CH₂), 29.54 (CH₂), 26.00 (CH₂), 25.13 (CH₃), 22.80 (CH₂), 14.16 (CH₃), 1.04 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₅₇H₈₁BO₆Si ([M]⁺). Calc.: 900.5890; Exp.: 900.5912.

5.52. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(trimetilsilil)benzo[3,4]cyclobuta[1,2-*b*]trifenilen-11-ilo (**149**).

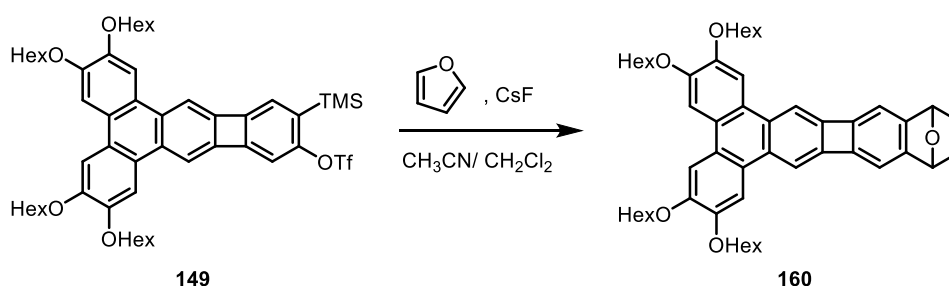


Sobre una disolución de perborato sódico (PBS, 34 mg, 0.22 mmol) en H₂O (2.2 mL) se añadió una disolución de trimetil(2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]trifenilen-11-il)silano (**150**, 50 mg, 0.055 mmol) en THF (2.2 mL). Transcurrida 1 hora la mezcla de reacción se extrajo con Et₂O (3 x 5 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y concentraron bajo presión reducida.

El residuo se disolvió en CH₂Cl₂ seco (2.5 mL), se enfrió a -78°C y se añadió *i*-Pr₂NEt recién destilada (14 μL, 0.83 mmol). Se adicionó Tf₂O (19 μL, 0.11 mmol) gota a gota. Transcurrida una hora se permitió que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente. Después de 2 horas se elaboró añadiendo una disolución saturada de NaHCO₃ (2 mL). La fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) y las fases orgánicas reunidas se secaron con Na₂SO₄, anhidro, se filtraron y concentraron a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano/CH₂Cl₂, 3:2), obteniéndose el compuesto **149** (29 mg, 58 %) como un sólido amarillo.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.78 (s, 1H), 7.74 (s, 5H), 6.95 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.21 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 1.99 – 1.90 (m, 8H), 1.62 – 1.54 (m, 8H), 1.42 (dt, J = 7.6, 3.9 Hz, 16H), 0.95 (tt, J = 4.5, 1.8 Hz, 12H), 0.38 (s, 9H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 155.37 (C), 154.44 (C), 149.78 (C), 149.69 (C), 149.59 (C), 149.34 (C), 149.27 (C), 146.66 (C), 145.14 (C), 132.47 (C), 129.92 (C), 129.71 (C), 124.64 (C), 124.41 (C), 124.32 (C), 124.24 (C), 123.95 (CH), 113.30 (CH), 112.35 (CH), 111.14 (CH), 106.77 (CH), 106.72 (CH), 106.67 (CH), 106.59 (CH), 69.77 (CH²), 69.73 (CH₂), 69.42 (CH₂), 69.38 (CH₂), 31.83 (CH₂), 29.53 (CH₂), 25.99 (CH₂), 22.81 (CH₂), 14.18 (CH₃), -0.53 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₅₂H₆₉F₃O₇SSi ([M]⁺), Calc.: 922.4498; Exp.: 922.4480.

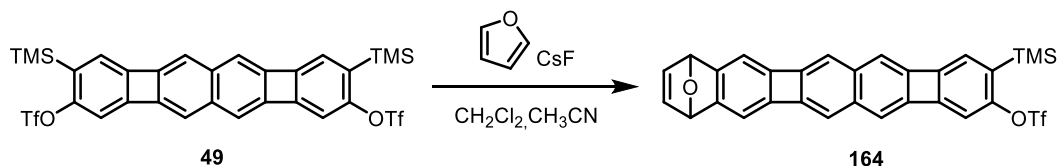
5.53. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-11,14-dihidro-11,14-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]trifenileno (160).



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución del trifluorometanosulfonato de 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(trimetilsilil)benzo[3,4]ciclobuta[1,2-b]trifenileno-11-ilo (**149**, 27 mg, 0.03 mmol) y furano (23 μL, 0.31 mmol) en CH₃CN (1 mL) y CH₂Cl₂ (1.5 mL). Por último, se añadió CsF anhidro (50 mg, 0.33 mmol) y la mezcla de reacción se dejó con agitación durante 16 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se filtró sobre SiO₂ con CH₂Cl₂, aislando **160** como un sólido amarillo pálido (21 mg, 93 %).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.76 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 5.64 (s, 2H), 4.21 (q, J = 6.4 Hz, 8H), 1.98 – 1.89 (m, 8H), 1.58 (d, J = 15.0 Hz, 8H), 1.41 (dq, J = 7.6, 3.5 Hz, 16H), 0.95 (dt, J = 7.1, 3.5 Hz, 12H) ppm. **¹³C RMN-DEPT** (75 MHz, CDCl₃), δ: 151.07 (C), 149.23 (C), 149.09 (C), 147.01 (C), 142.92 (CH), 128.95 (C), 124.47 (C), 124.16 (C), 113.01 (CH), 110.49 (CH), 106.55 (CH), 82.67 (CH), 69.68 (CH₂), 69.33 (CH₂), 31.82 (CH₂), 29.49 (CH₂), 25.98 (CH₂), 22.80 (CH₂), 14.21 (CH₃) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para C₅₂H₆₄O₅ ([M]⁺), Calc.: 768,4748; Exp.: 768,4752.

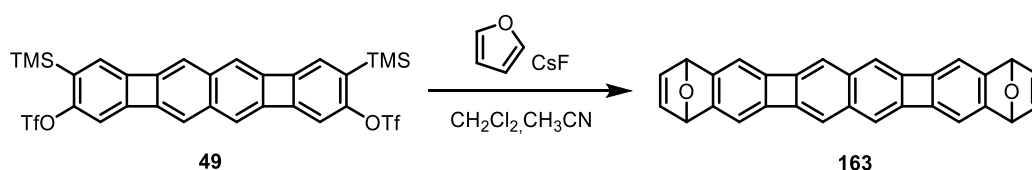
5.54. Síntesis del trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-8,11-dihidro-8,11-epoxibenzo[*b*]bifenileno[2,3-*h*]bifenileno-2-ilo (**164**).



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de la mezcla de los precursores de arino **49** (45 mg, 0.063 mmol) y furano (150 μ L, 2.06 mmol) en CH_3CN (3 mL) y CH_2Cl_2 (3 mL). Por último, se añadió CsF anhidro (140 mg, 0.92 mmol) y la mezcla de reacción se dejó con agitación durante 16 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se filtró sobre SiO_2 con CH_2Cl_2 aislando **164** como un sólido amarillo pálido (9 mg, 31 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.02 (s, 2H), 6.83 (s, 3H), 6.74 (s, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.56 (s, 2H), 5.61 (s, 2H), 0.33 (s, 9H) ppm. **$^{13}\text{C RMN-DEPT}$** (75 MHz, CDCl_3), δ : 155.25 (C), 153.79 (C), 151.56 (C), 151.51 (C), 148.93 (C), 148.45 (C), 148.38 (C), 147.78 (C), 147.49 (C), 146.74 (C), 145.19 (C), 142.90 (CH), 137.11 (C), 136.87 (C), 132.47 (C), 123.87 (CH), 118.62 (CH), 117.71 (CH), 115.77 (CH), 115.69 (CH), 113.25 (CH), 111.06 (CH), 82.62 (CH), -0.56 (CH_3) ppm. **EMAR** (APCI-DIP-TOF) para $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_4\text{SSi}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), Calc.: 563.0955; Exp.: 563.0945.

5.55. Síntesis del bisendóxido **163**.



En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón se preparó una disolución de la mezcla de los precursores de arino **49** (40 mg, 0.056 mmol) y furano (122 μ L, 1.67 mmol) en CH_3CN (2.7 mL) y CH_2Cl_2 (2.7 mL). Por último, se añadió CsF anhidro (85 mg, 0.56 mmol) y la mezcla de reacción se dejó con agitación durante 16 horas. Una vez transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y el residuo se centrifugó, sucesivamente con CH_2Cl_2 (1 x 1 mL), H_2O (1 mL), CH_3OH (2 x 1 mL) y CH_2Cl_2 (2 x 1 mL). El precipitado se secó a vacío, obteniéndose el compuesto **163** como un sólido amarillo (14 mg, 58 %).

¹H RMN (363 K, 500 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 7.04 (s, 4H), 6.83 (s, 4H), 6.54 (s, 4H), 5.59 (s, 4H). **EMAR** (APCI-DIP-TOF), para C₃₀H₁₆O₂ ([M]⁺), Calc.: 408.1145; Exp.: 408.1138.

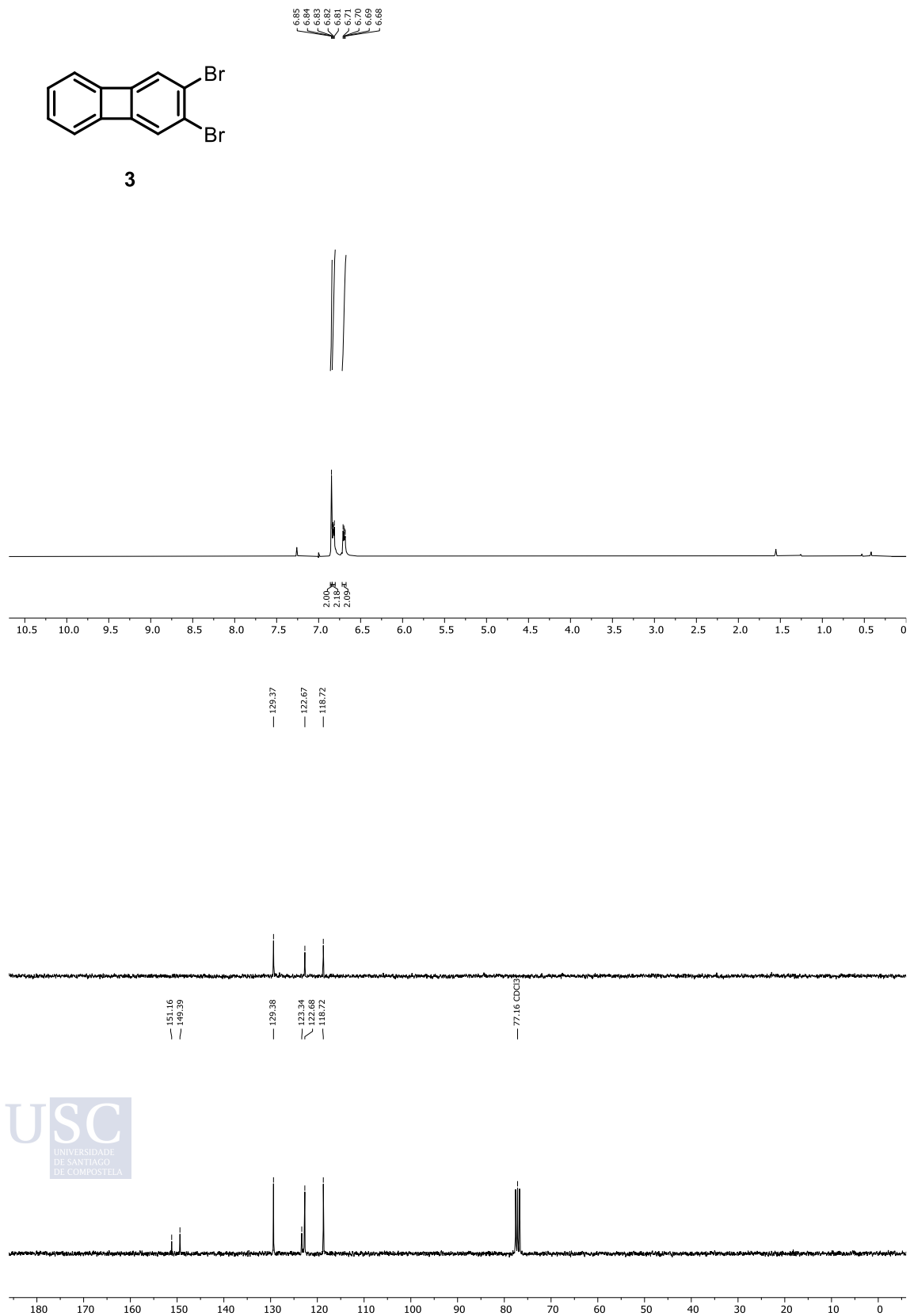
ANEXOS

1. Espectros de RMN.....	2
1.1. 2,3-dibromobifenileno (3).....	2
1.2. 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno (14).....	3
1.3. Trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil) benzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo (16).....	4
1.4. (3-bromobenzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo)trimetilsilano (26).....	5
1.5. trimetil(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo) benzo[<i>b</i>]bifenileno-2-ilo) silano (30).....	6
1.6. 2,3-dibromobenzo[<i>b</i>]bifenileno (31).....	7
1.7. 2-bromo-3-metoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno (32).....	8
1.8. 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (41).....	9
1.9. (6,7-dibromobifenileno-2,3-diil)bis(trimetilsilano) (43).....	10
1.10. Bis(trifluorometanosulfonato) de 3,9-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,8-diilo (49a).....	11
1.11. Bis(trifluorometanosulfonato) de 3,8-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,9-diilo (49b).....	12
1.12. (3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo)bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,8-diil)bis(trimetilsilano) (53a).....	13
1.13. (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo)bifenileno[2,3- <i>b</i>]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) (53b).....	14
1.14. ((3,6-dietinilnaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (64).....	15
1.15. ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (65).....	16
1.16. ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil)) bis(triisopropilsilano) (66).....	17
1.17. ((3,6-bis(bromoetinil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil)) bis(triisopropilsilano) (67).....	18
1.18. 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[<i>b,h</i>]bifenileno (92b).....	19
1.19. 7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (94a)....	20
1.20. 9,10-dibromo-7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]antraceno (94b).....	21
1.21. 6,13-dihidro-6,13-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (96).....	22
1.22. 6,15-dihidro-6,15-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (97).....	23
1.23. 7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (99a).....	24
1.24. 7,16-dimetil-7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>i</i>]antraceno (99b).....	25
1.25. Diepoxibis(naftociclobutano)pentaceno 101b	26
1.26. Dibenzo[<i>hi,mn</i>]naftociclobuta[1,2- <i>b</i>]tetraceno (104).....	27

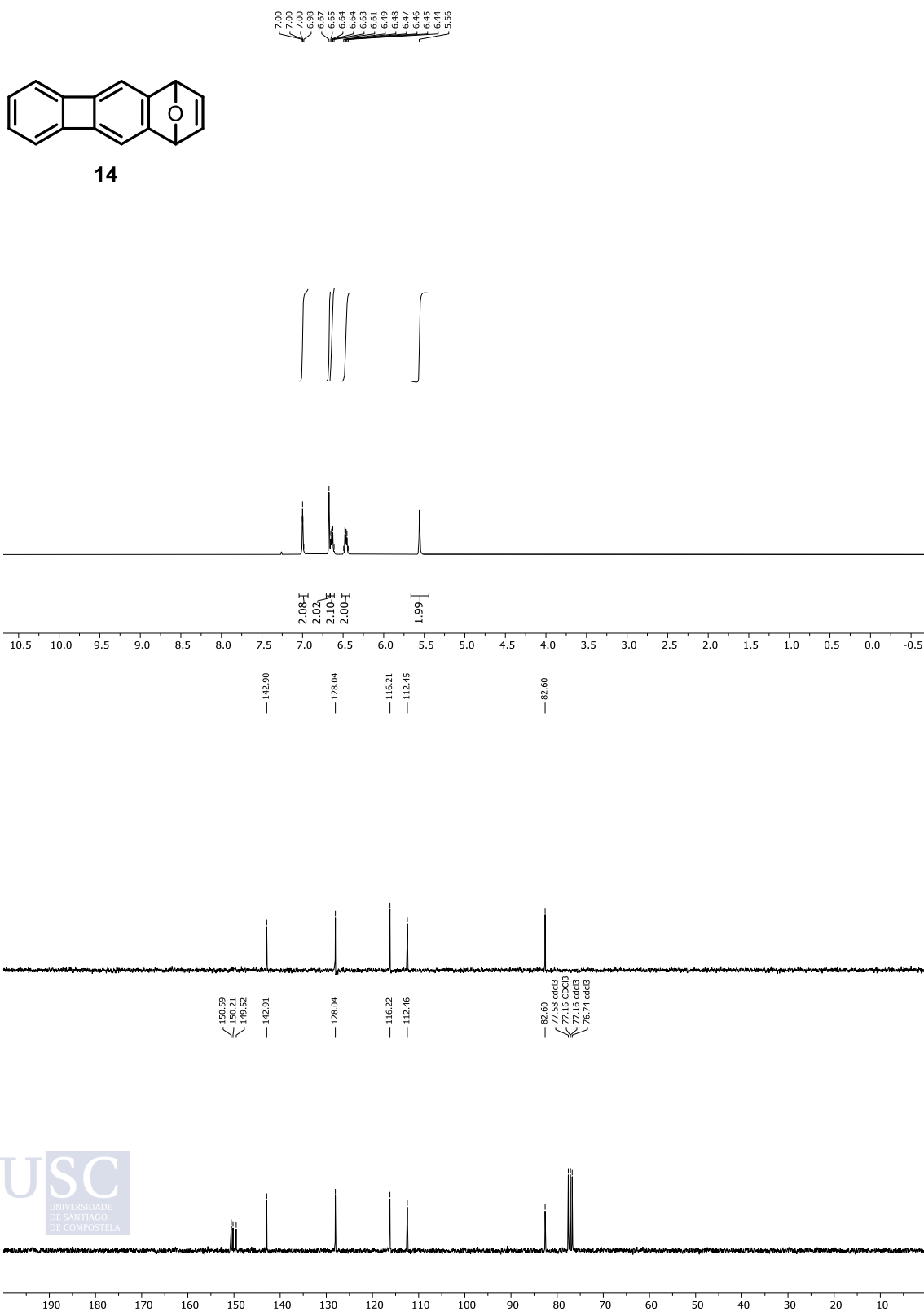
1.27.	tetrametil dibenzo[<i>b,h</i>]bifenileno-1,2,3,4-tetracarboxilato (116)	28
1.28.	Bis(naftociclobutadieno)[<i>b,h</i>]fenantreno 117 .	29
1.29.	2,3,6,7,8,11,12,13-octahidro-1 <i>H</i> -tricyclopenta[<i>b,h,n</i>]trifenileno (118)	30
1.30.	1,2,3,7,8,9-hexahidro-diciclopenta[<i>b,l</i>]antraceno (120)	31
1.31.	1,2,3,5,7,8,9,11-octahidro-5,11-epoxidiciclopenta[<i>b,l</i>]antraceno (133)	32
1.32.	5,11-dihidro-5,11-epoxiantra[2,3- <i>d'</i> :6,7- <i>d'</i>]bis([1,3]dioxol) (134)	33
1.33.	2,3,5,8-tetrahidro-1 <i>H</i> -5,8-epoxiciclopenta[<i>b</i>]naftaleno (135)	34
1.34.	Aducto 147 derivado de fullereno C ₆₀	35
1.35.	Aducto 148 derivado de fullereno C ₆₀	36
1.36.	trifluorometanosulfonato de 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(trimetilsilil)benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno-11-ilo (149)	37
1.37.	trimetil(2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno-11-ilo)silano (150)	38
1.38.	2,3-dietinil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (151)	39
1.39.	trifluorometanosulfonato de 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi) trifenileno-2-ilo (152)	40
1.40.	trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-((trimetilsilil)etinil) trifenileno-2-ilo (158)	41
1.41.	((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etino-2,1-diil)bis(trimetilsilano) (159))	42
1.42.	2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-11,14-dihidro-11,14-epoxinafto [2',3':3,4]ciclobuta[1,2- <i>b</i>]trifenileno (160)	43
1.43.	trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-8,11-dihidro-8,11-epoxibenzo[<i>b</i>]bifenileno[2,3- <i>h</i>]bifenileno-2-ilo (164)	44
2.	Espectros de masa de alta resolución.	45
3.	Espectros de absorción y emisión	54
4.	Detalles computacionales.	61
4.1.	Métodos	61
4.2.	Geometrías y energías calculadas	61
4.3.	Resumen de los datos ópticos y de los cálculos TDDFT.	73
4.4.	N NICS-XY scan calculados usando el método π-only en el nivel de teoría de GIAO-B3LYP/6-311+G*	74
4.5.	ACID plots	80
5.	Permisos de reproducción.	81

1. Espectros de RMN.

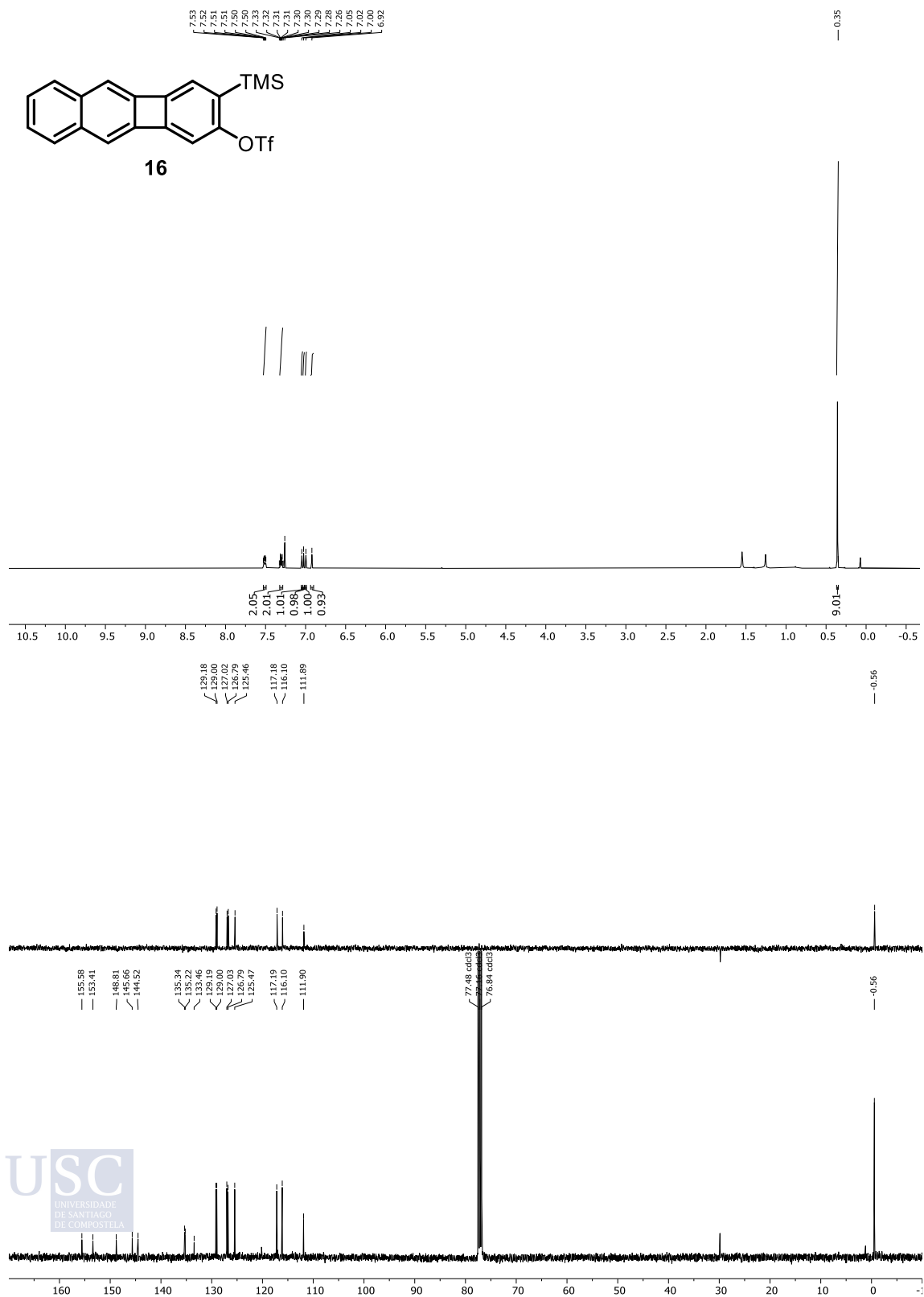
1.1. 2,3-dibromobifenileno (3)



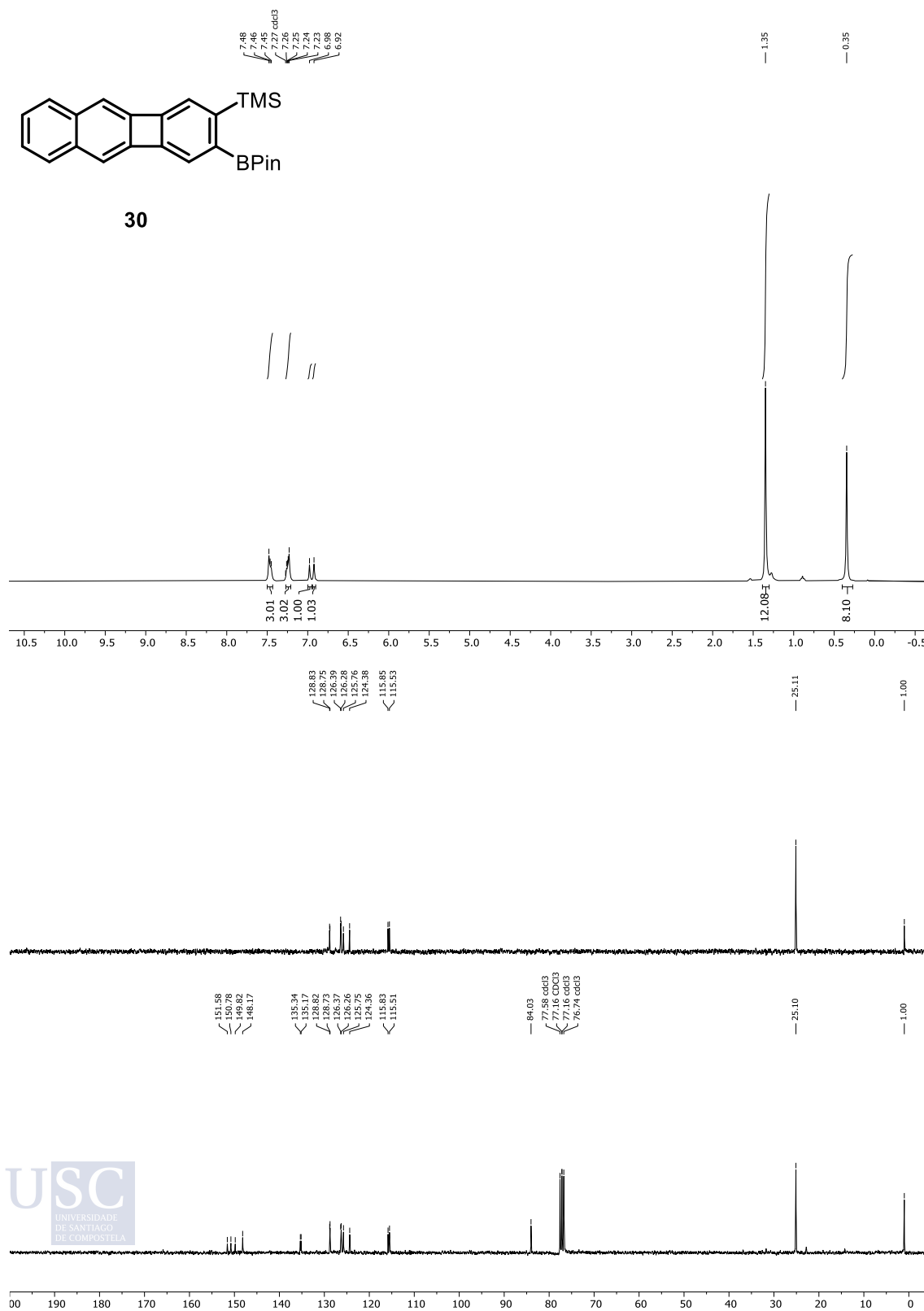
1.2. 6,9-dihidro-6,9-epoxibenzo[*b*]bifenileno (14)



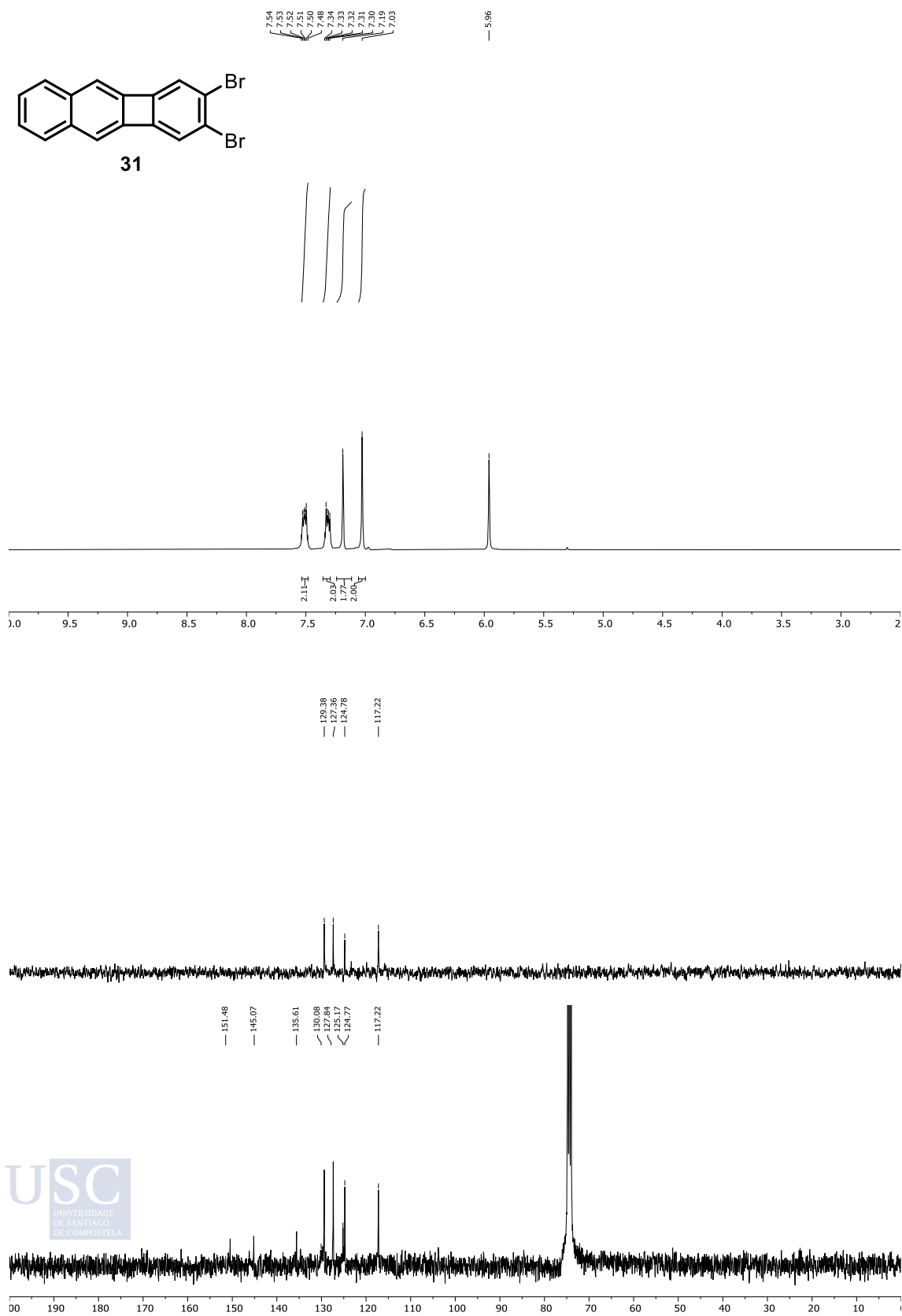
1.3. Trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil) benzo[*b*]bifenilen-2-ilo (16)



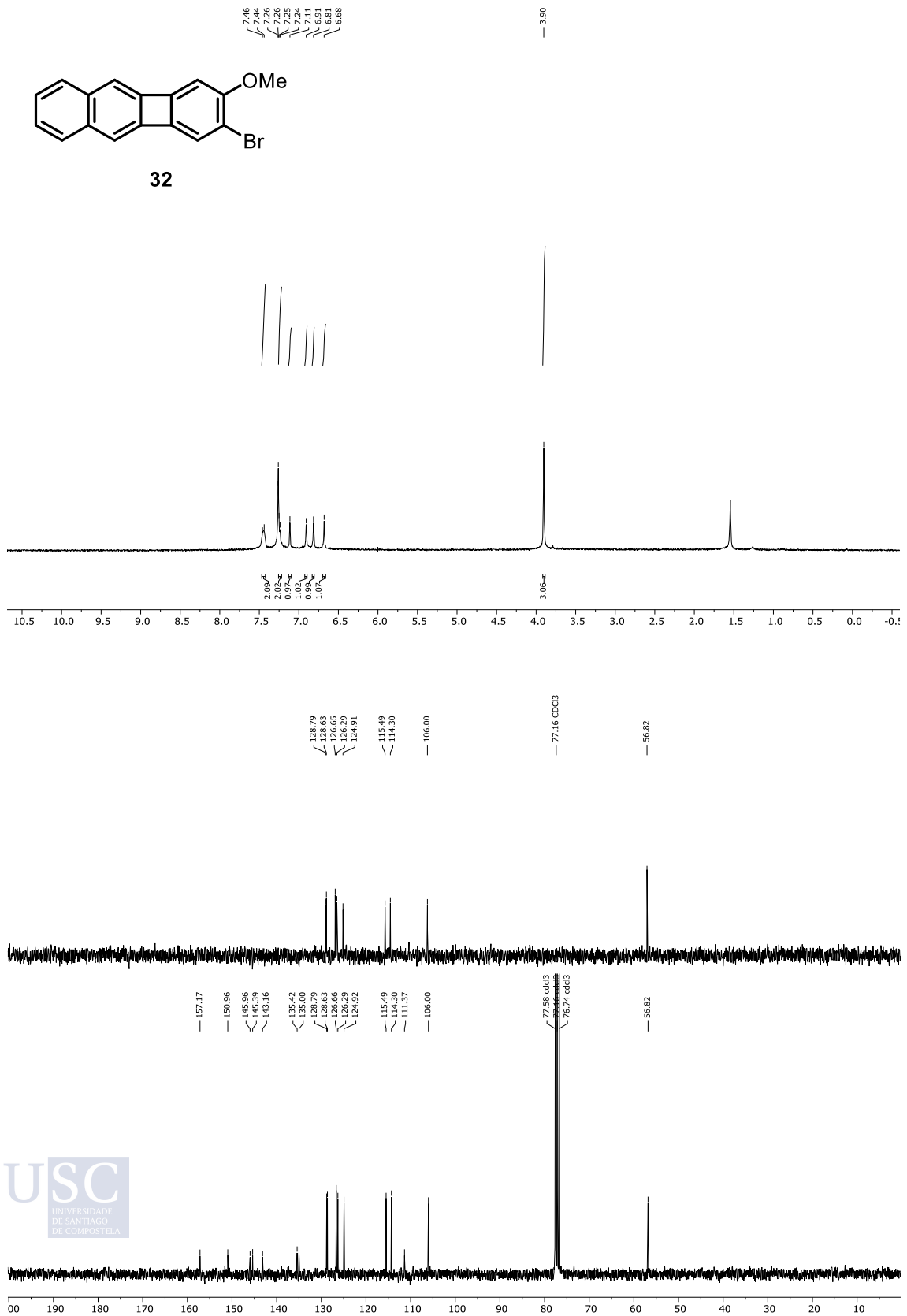
1.5. trimetil(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[*b*]bifenilen-2-il) silano (30)



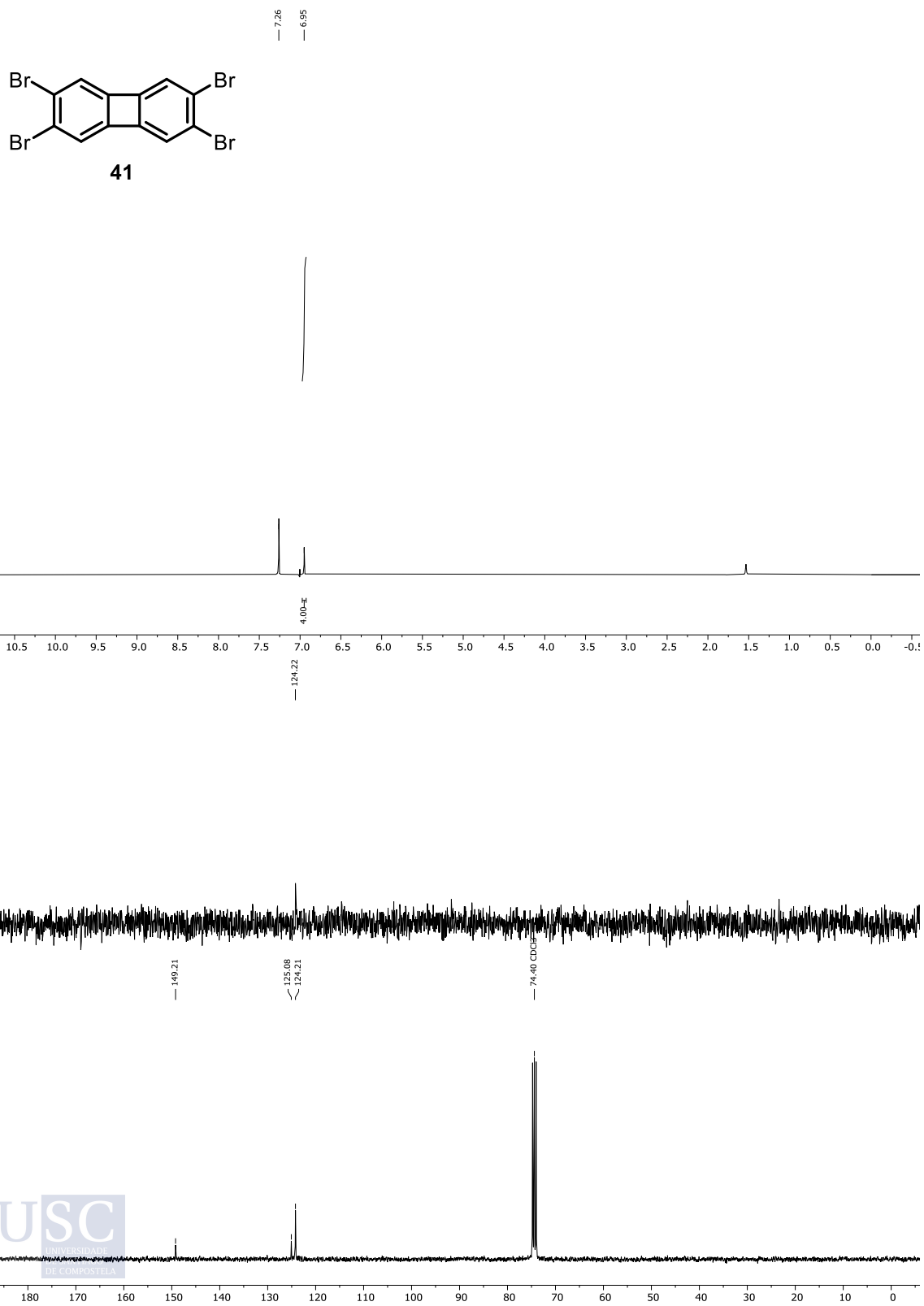
1.6. 2,3-dibromobenzo[*b*]bifenileno (31)



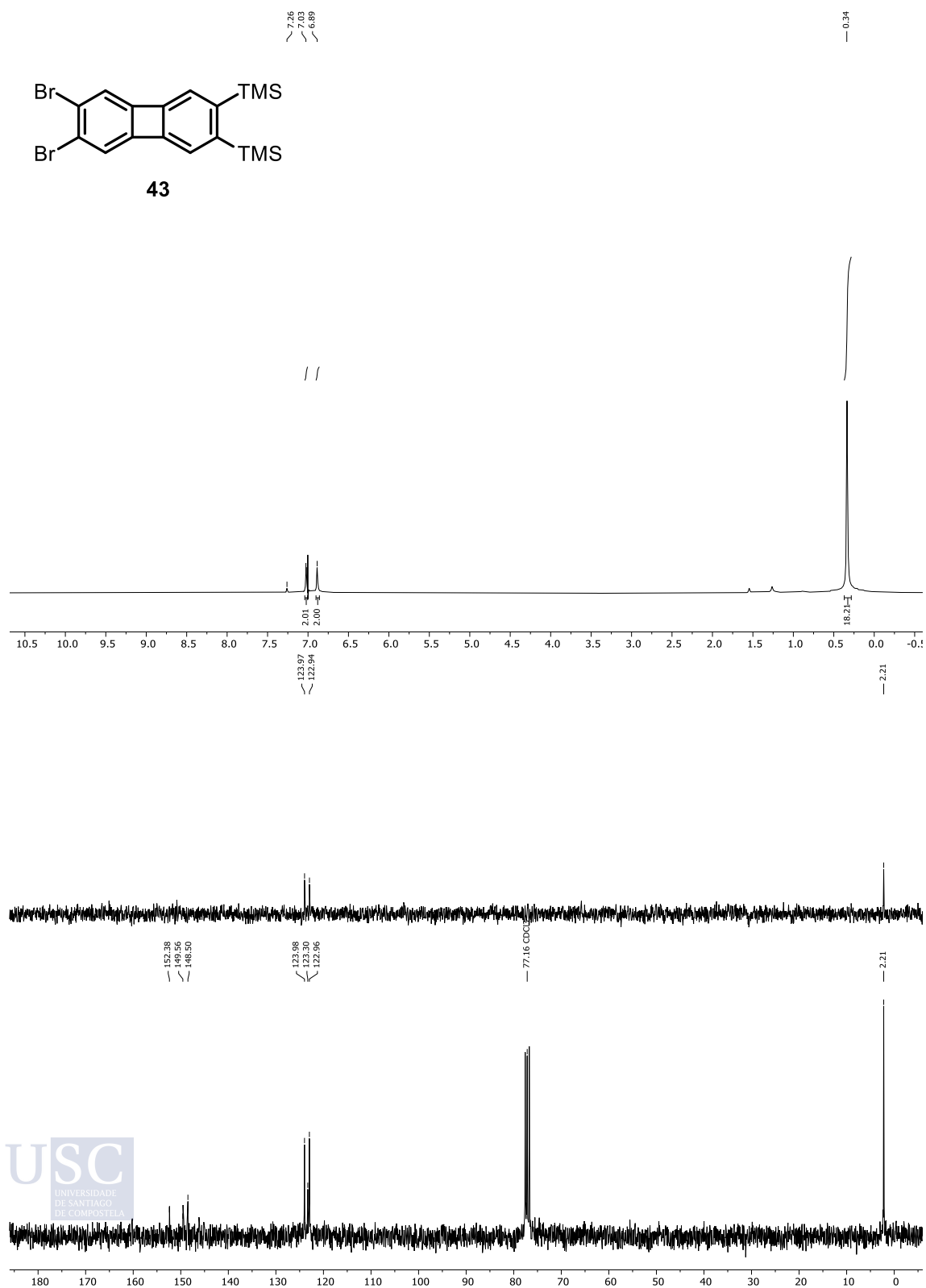
1.7. 2-bromo-3-metoxibenzo[*b*]bifenileno (32)



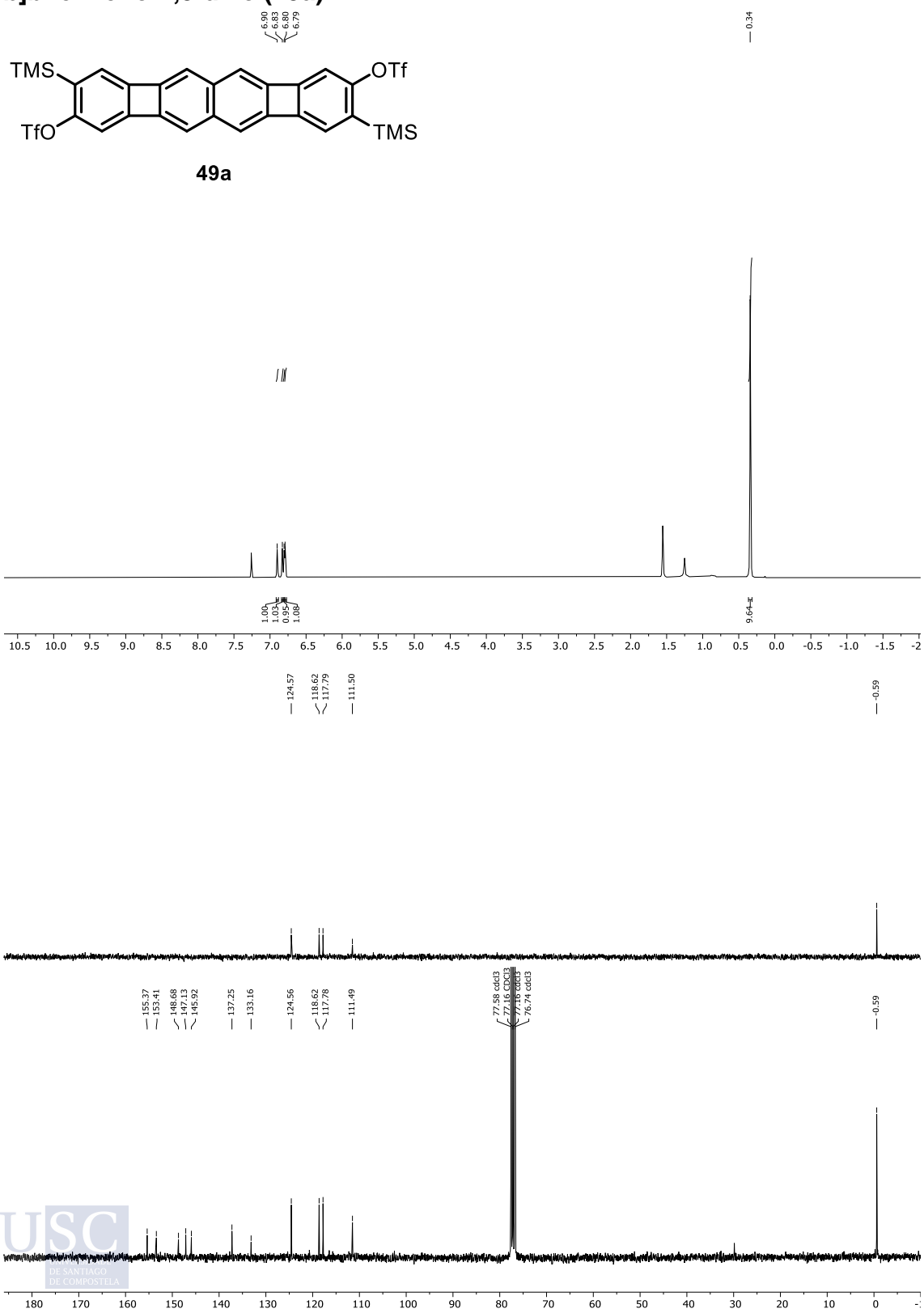
1.8. 2,3,6,7-tetrabromobifenileno (41)



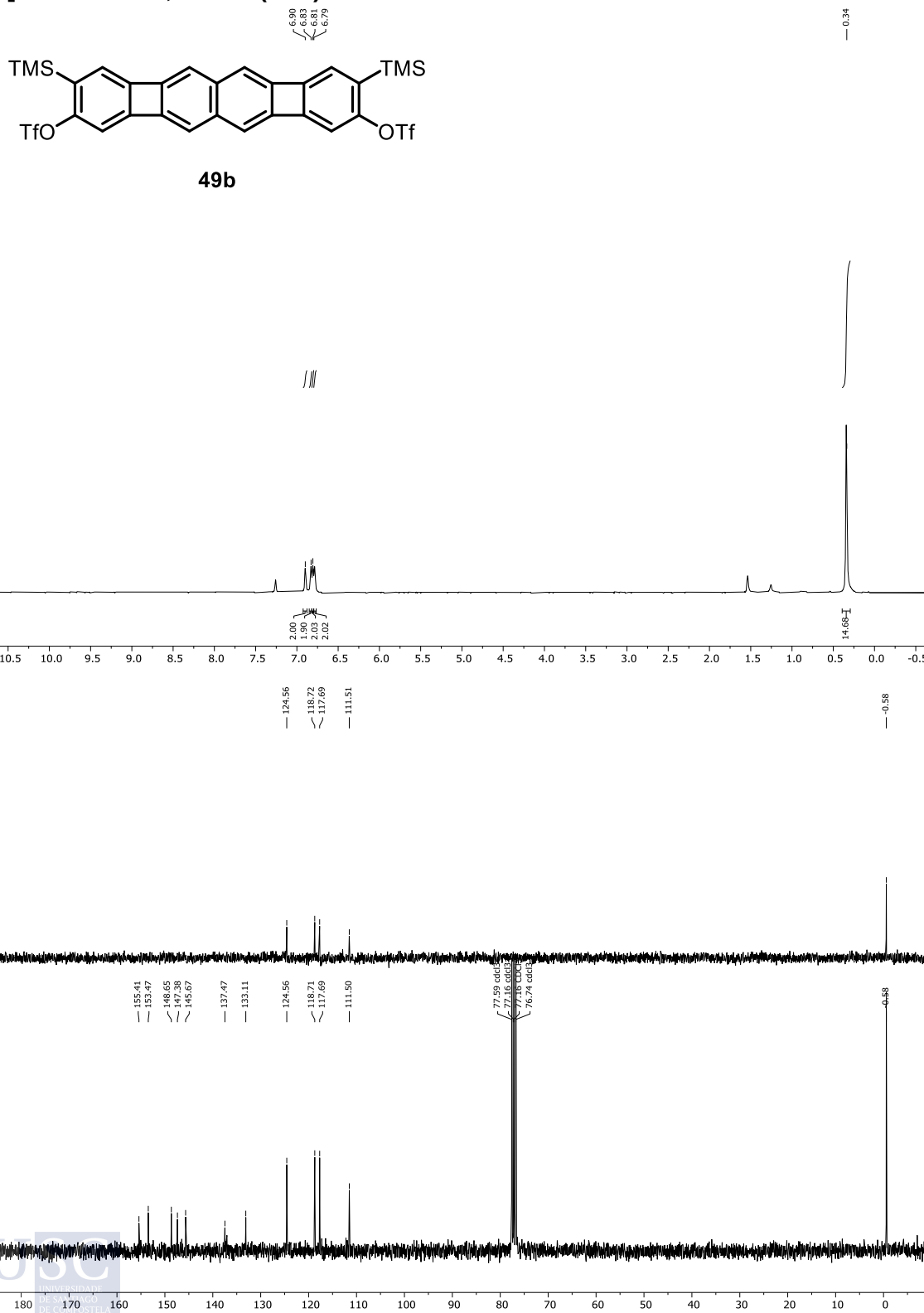
1.9. (6,7-dibromobifenilen-2,3-diil)bis(trimetilsilano) (43)



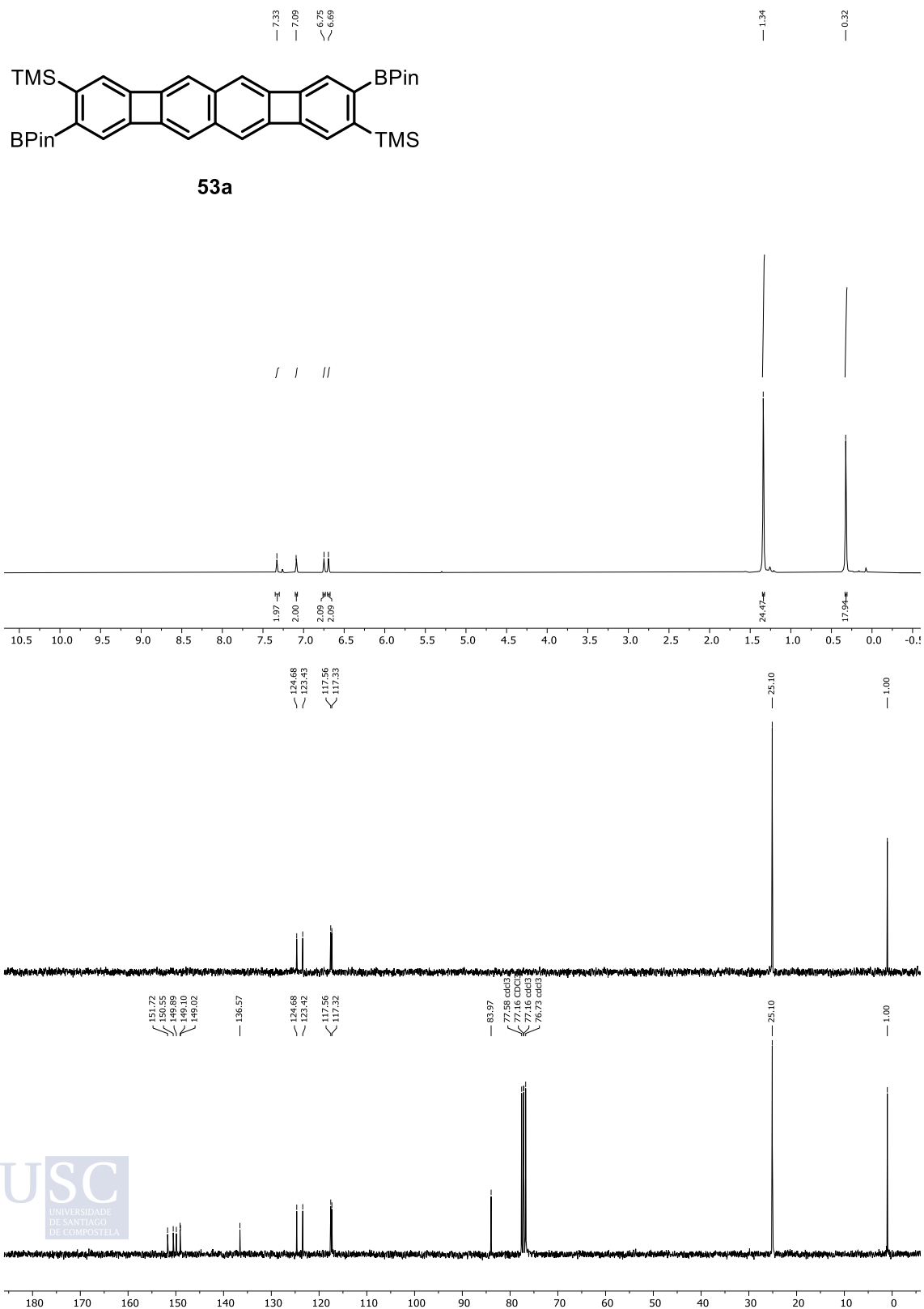
1.10. Bis(trifluorometanosulfonato) de 3,9-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diilo (49a).



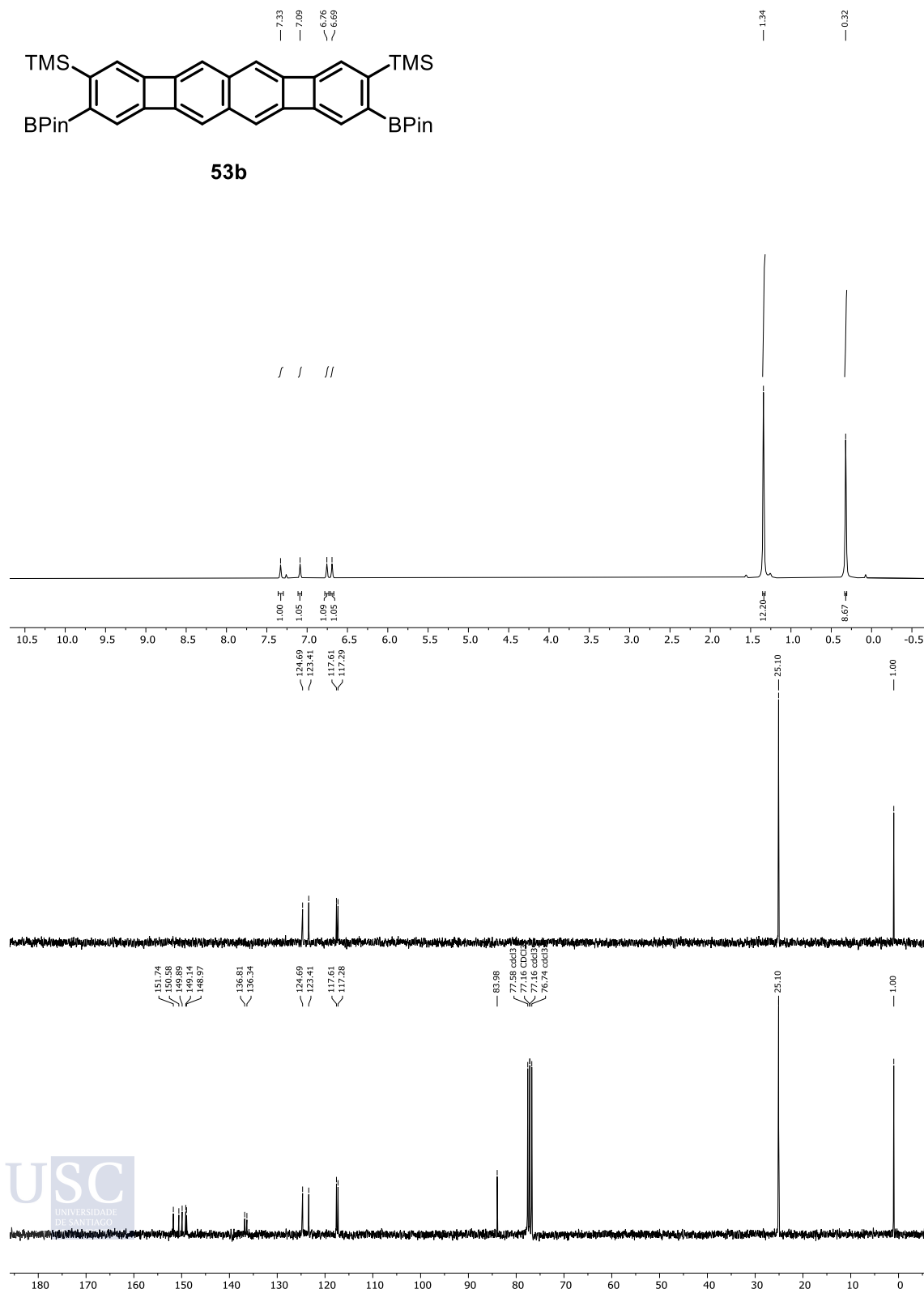
1.11. Bis(trifluorometanosulfonato) de 3,8-bis(trimetilsilil) bifenileno[2,3-b]bifenileno-2,9-diilo (49b).



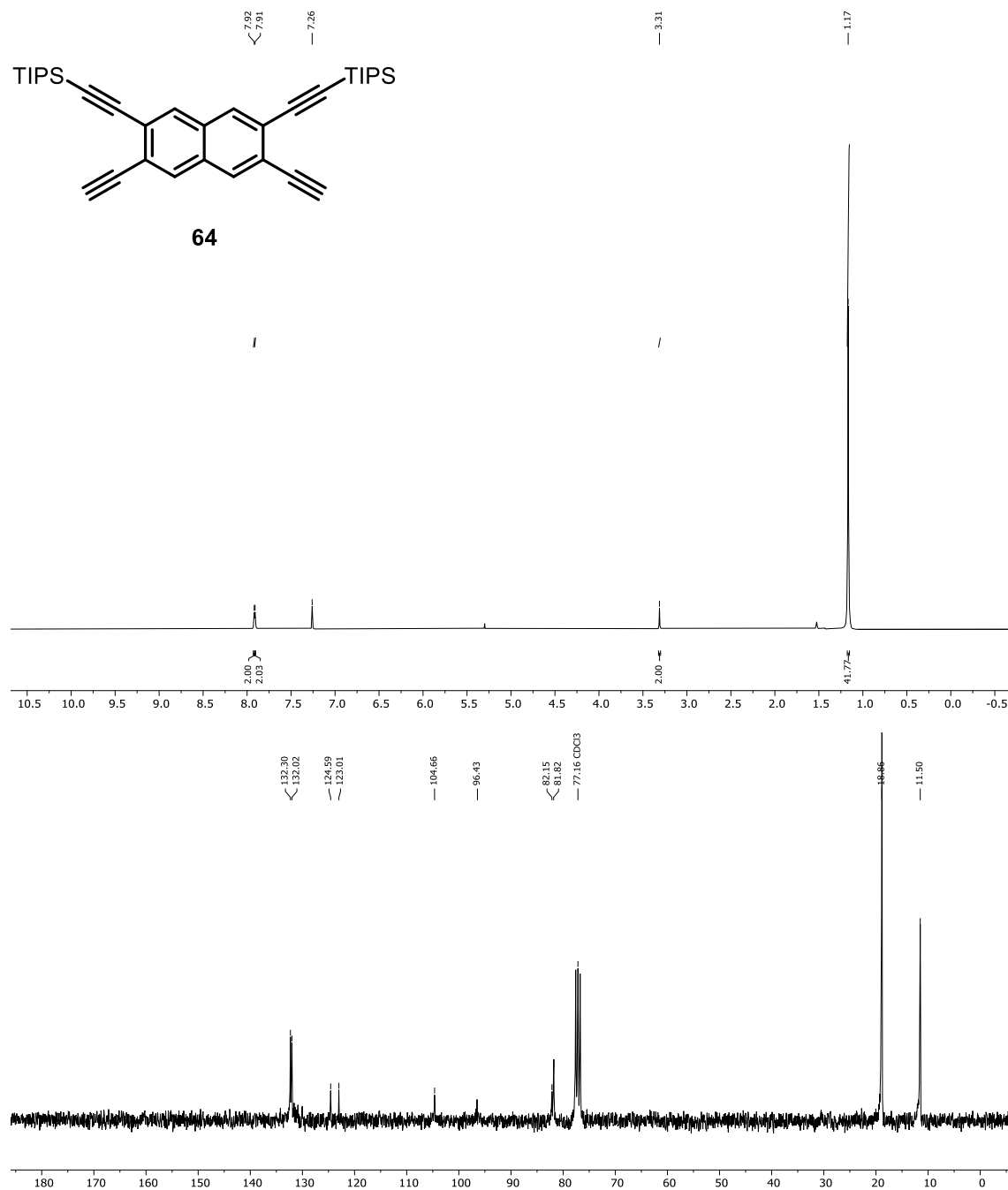
1.12. (3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-*b*]bifenileno-2,8-diil)bis(trimetilsilano) (53a).



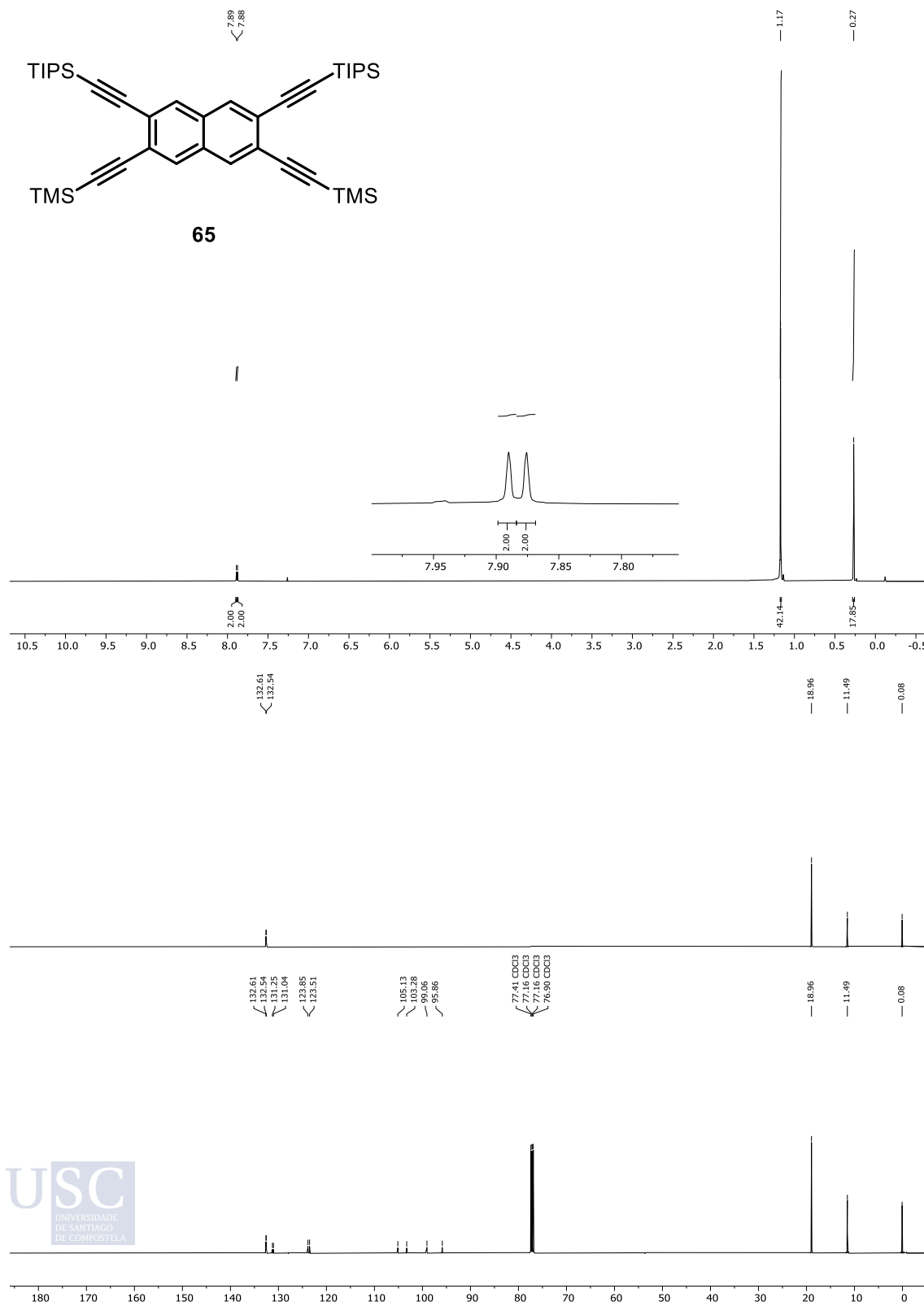
1.13. (3,8-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenileno[2,3-b]bifenileno-2,9-diil)bis(trimetilsilano) (53b).



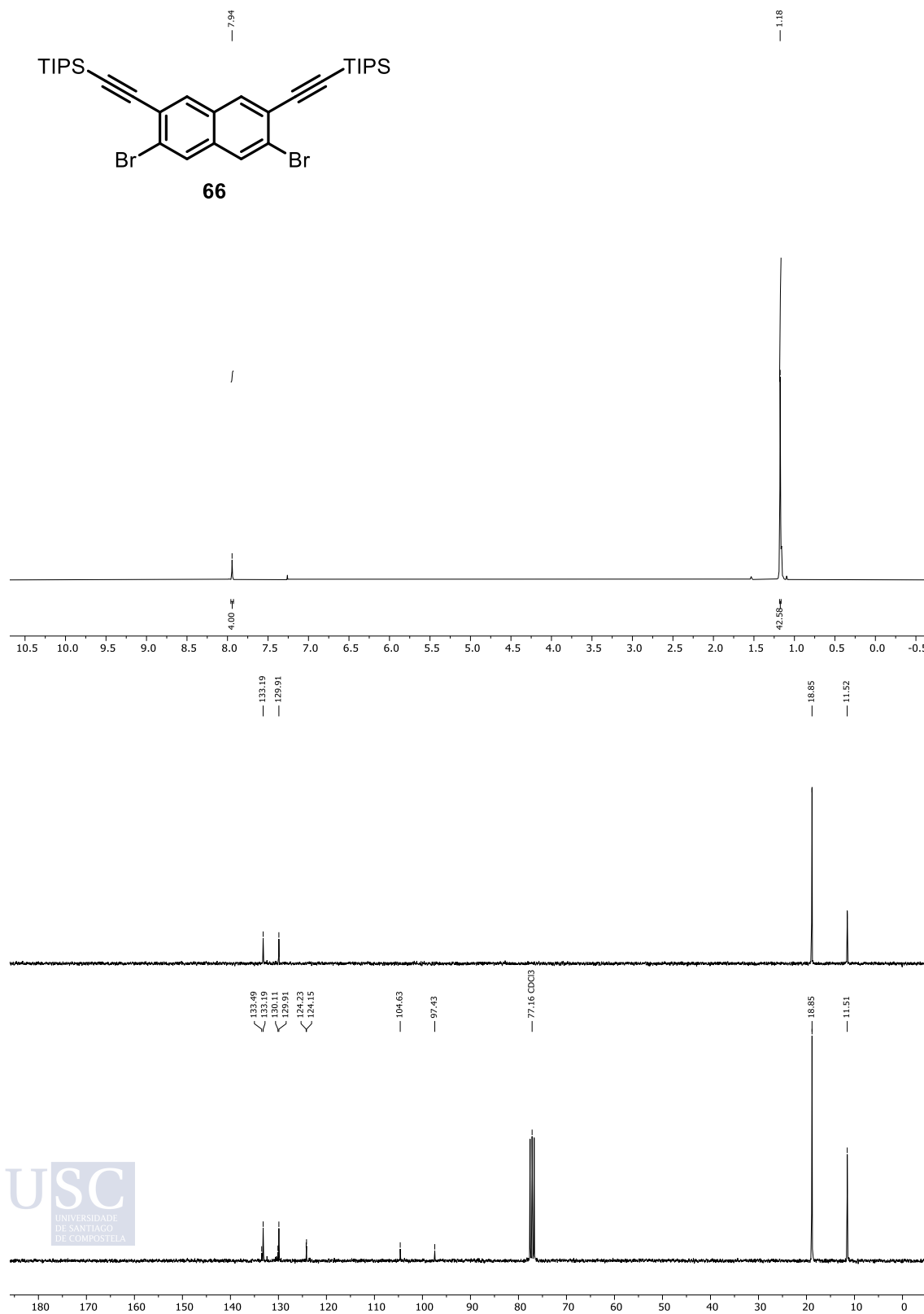
1.14. ((3,6-dietinilnaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (64).



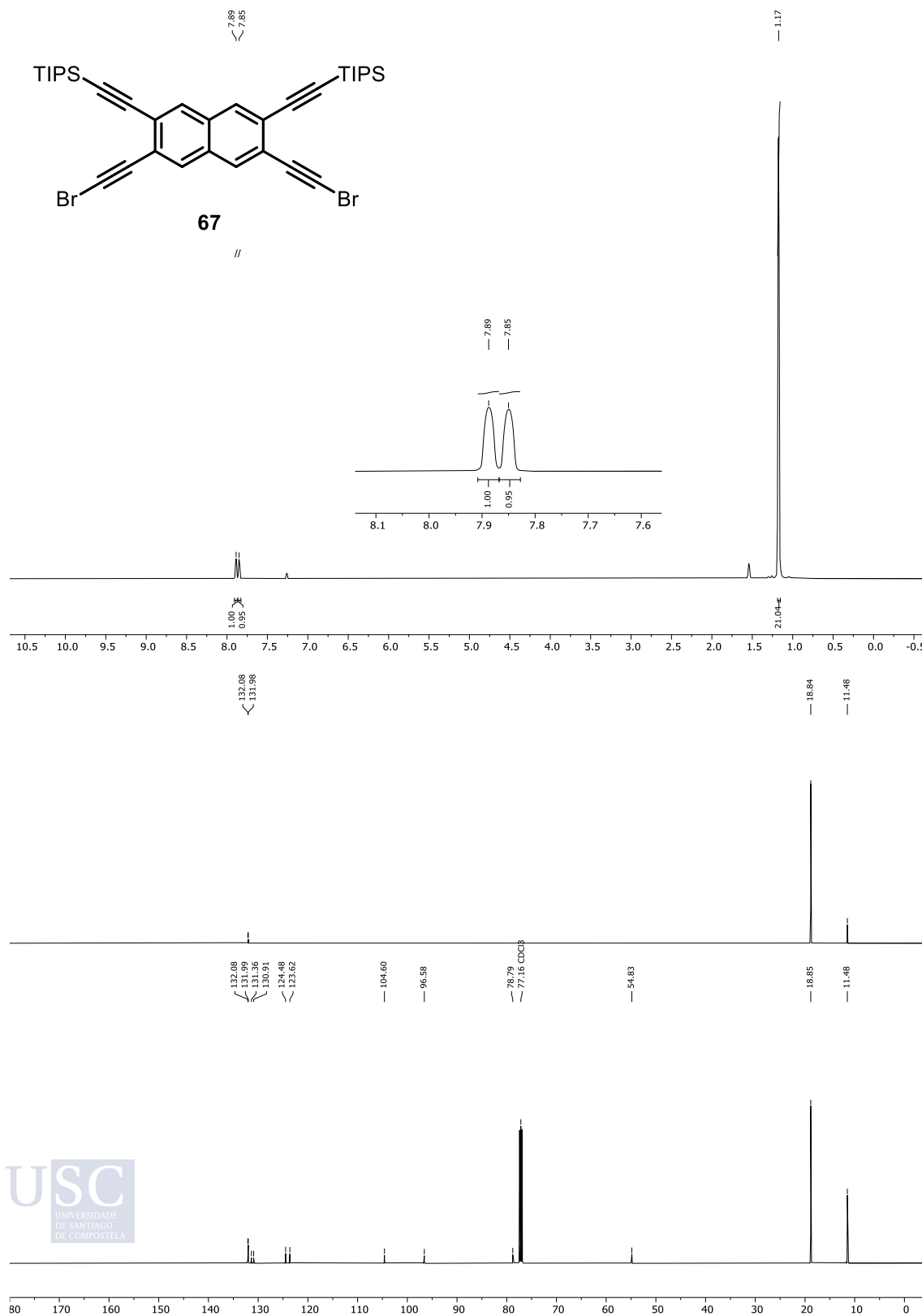
1.15. ((3,6-bis((triisopropilsilil)etinin)naftaleno-2,7-dil)bis(etino-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (65).



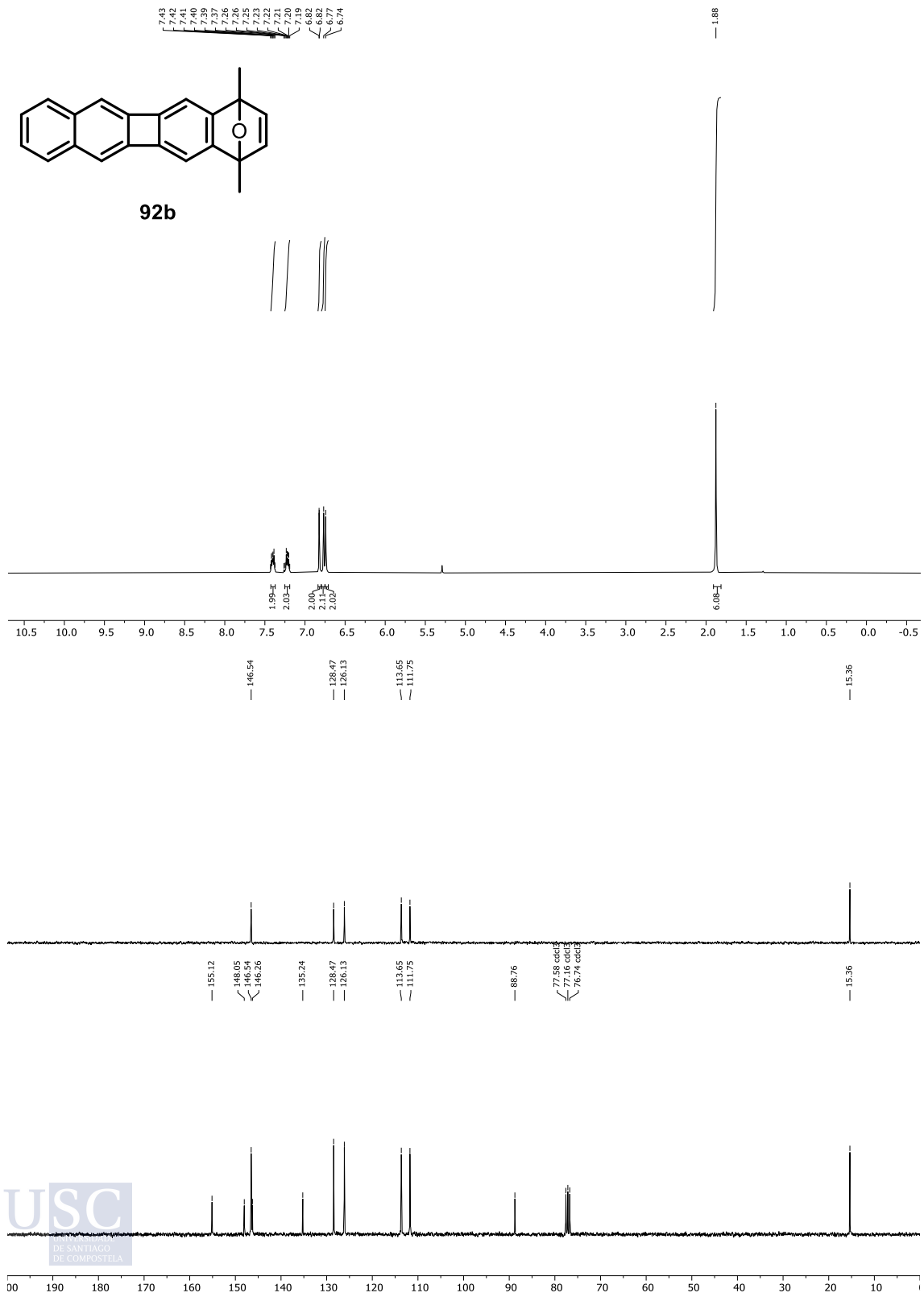
1.16. ((3,6-dibromonaftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil)) bis(triisopropilsilano) (66)



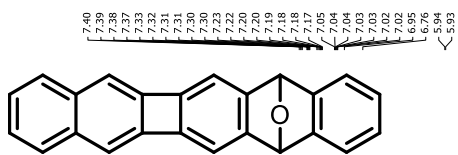
1.17. ((3,6-bis(bromoetil)naftaleno-2,7-diil)bis(etino-2,1-diil)bis(triisopropilsilano)) (67).



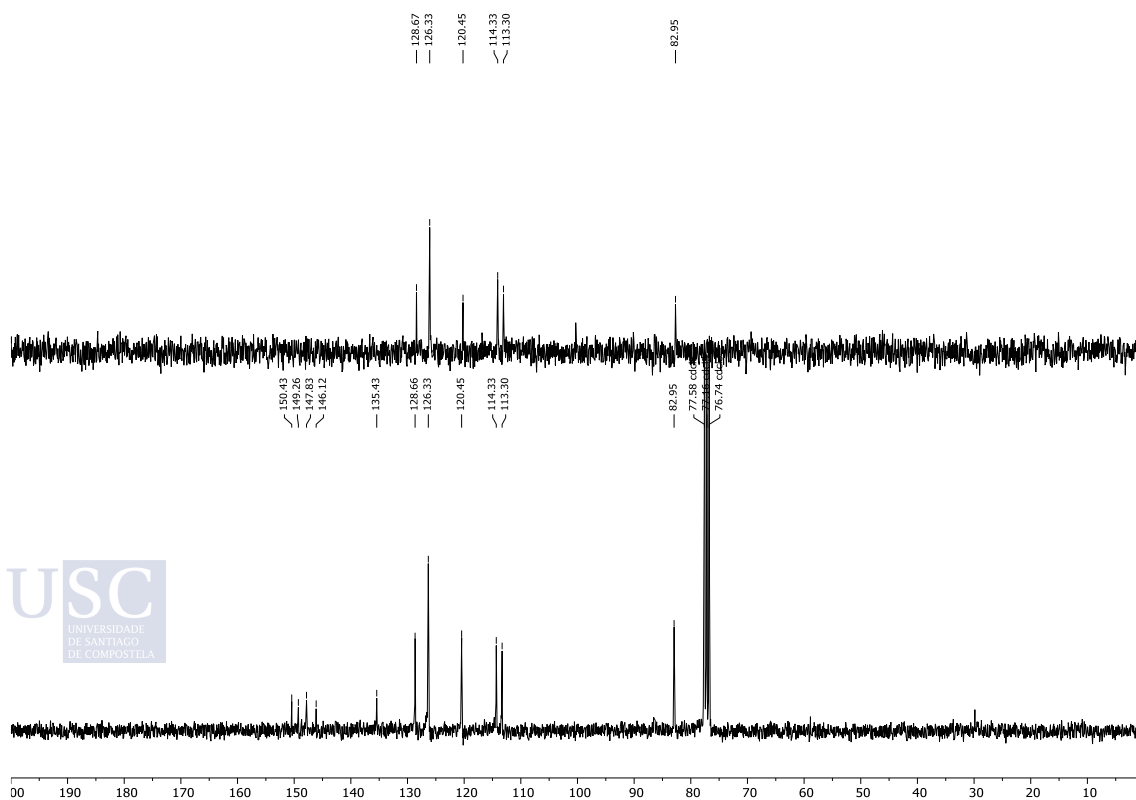
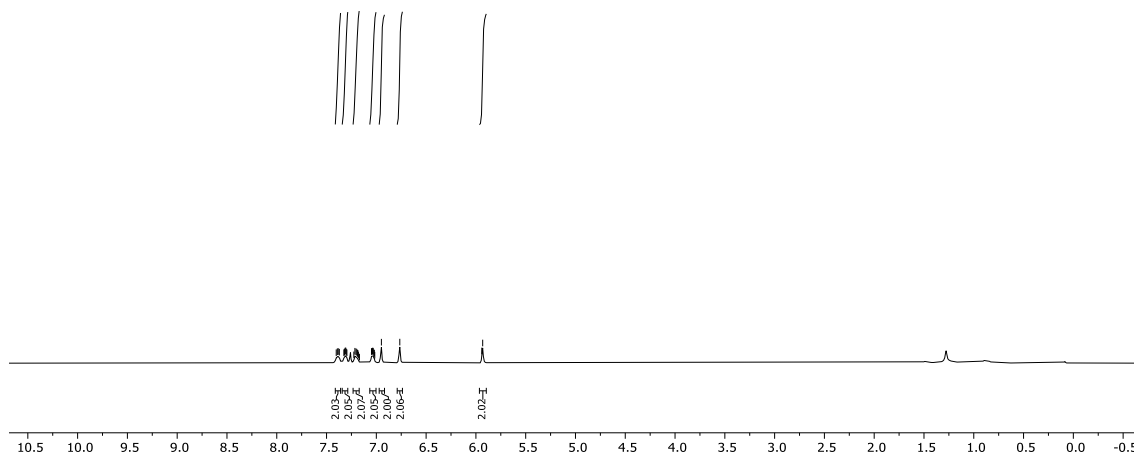
1.18. 1,4-dimetil-1,4-dihidro-1,4-epoxidibenzo[*b,h*]bifenileno (92b).



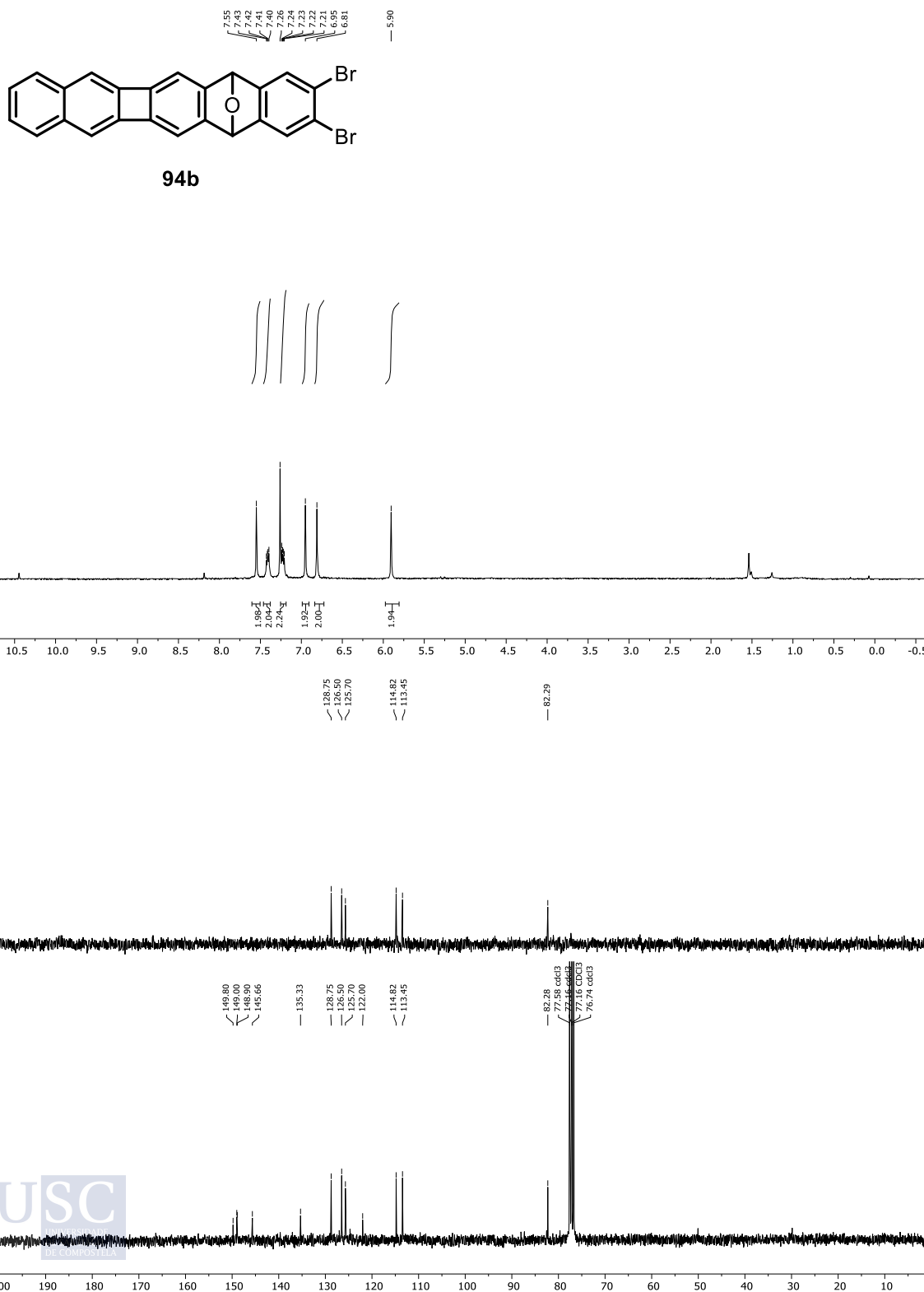
1.19. 7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*b*]antraceno (94a).



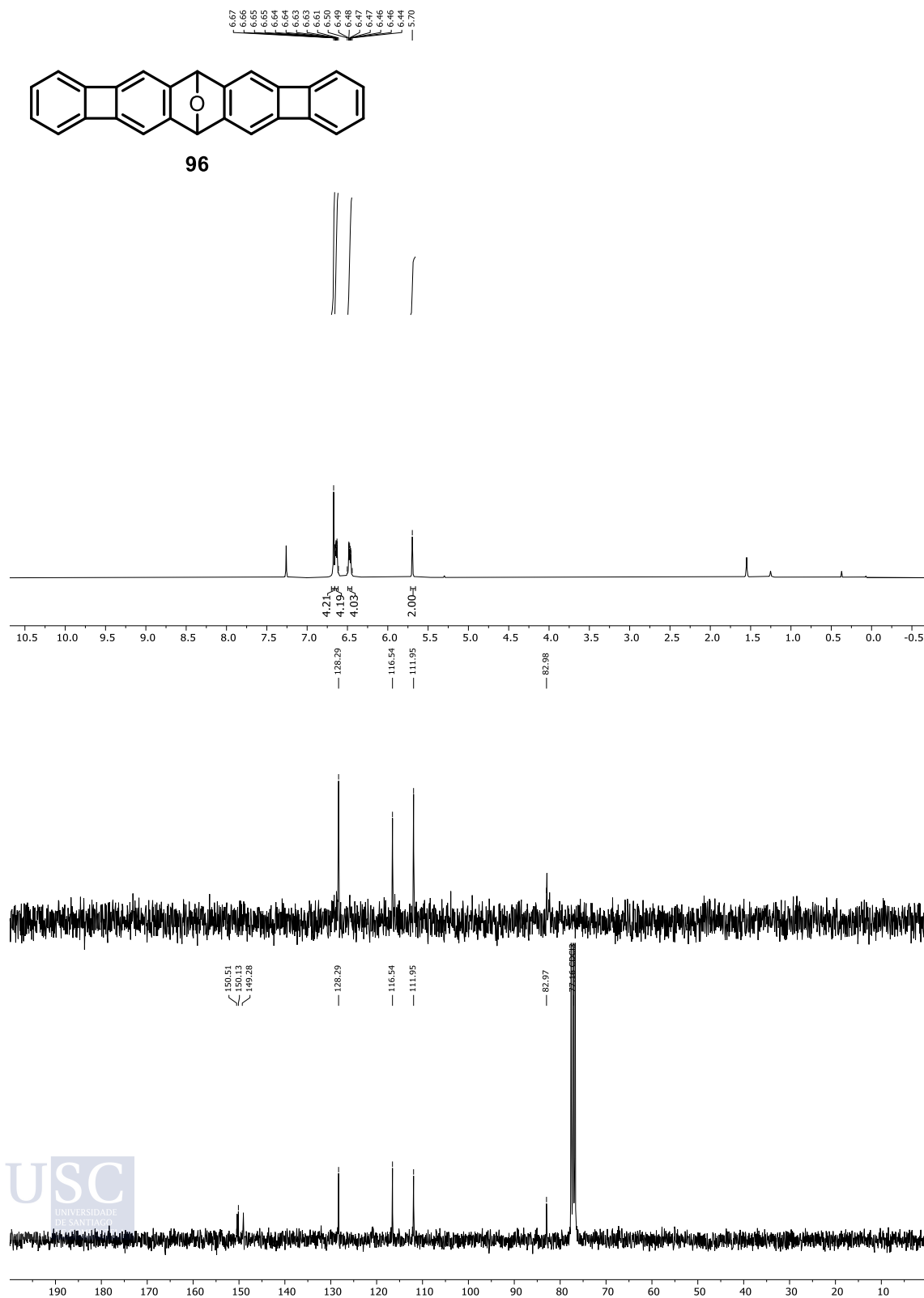
94a



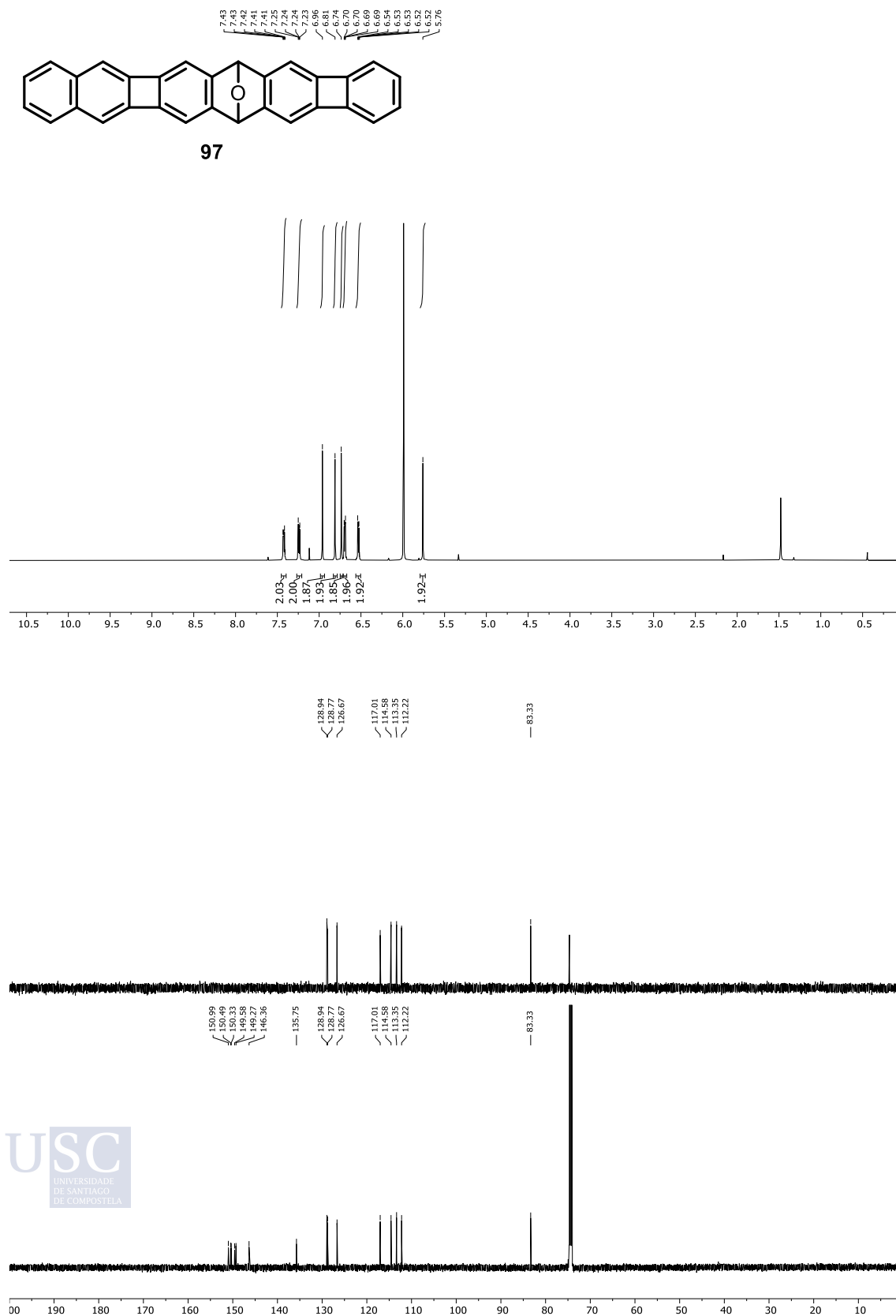
1.20. 9,10-dibromo-7,12-dihidro-7,12-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]antraceno (94b)



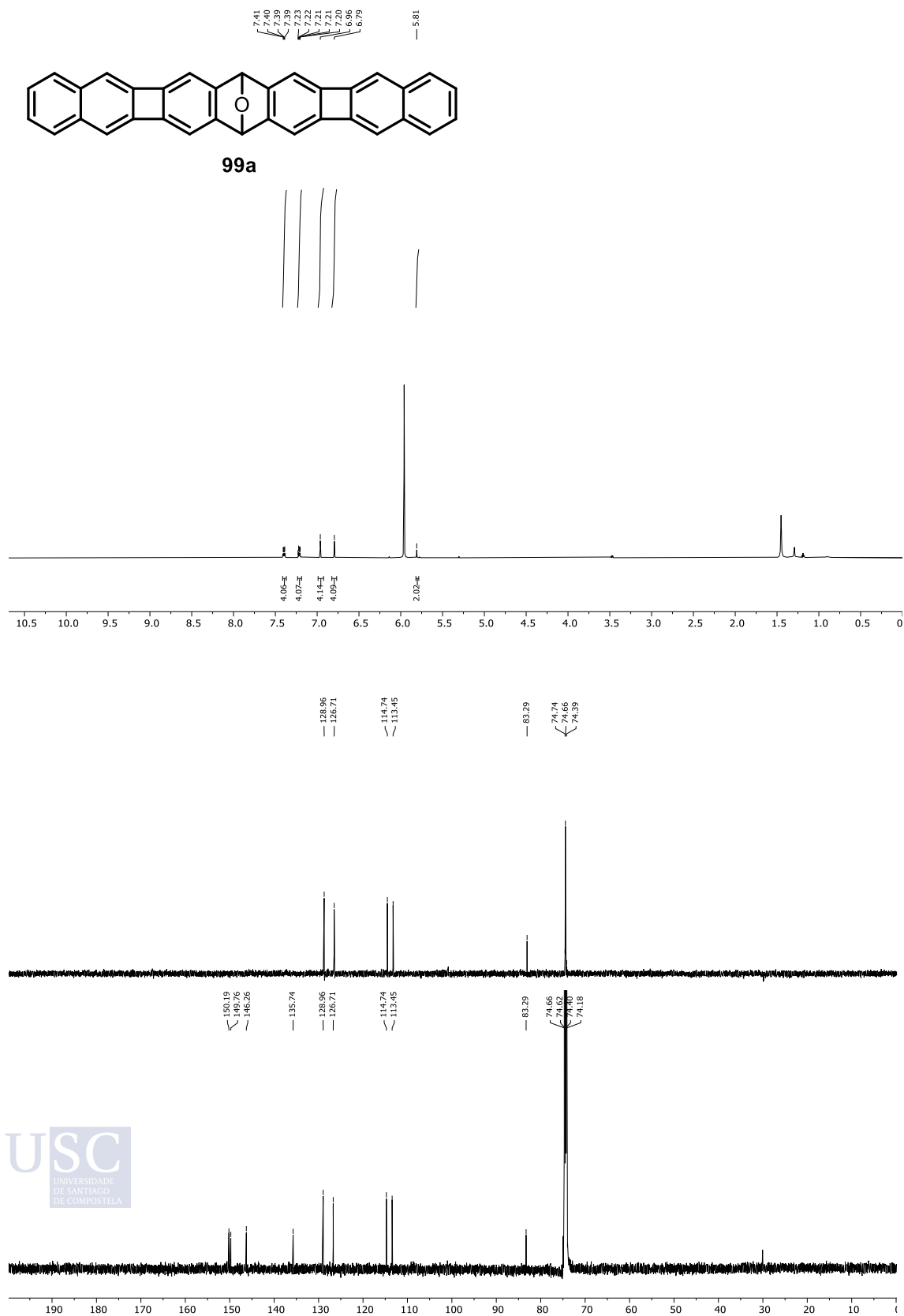
1.21. 6,13-dihidro-6,13-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]benzo[3,4]ciclobuta [1,2-*i*]antraceno (96).



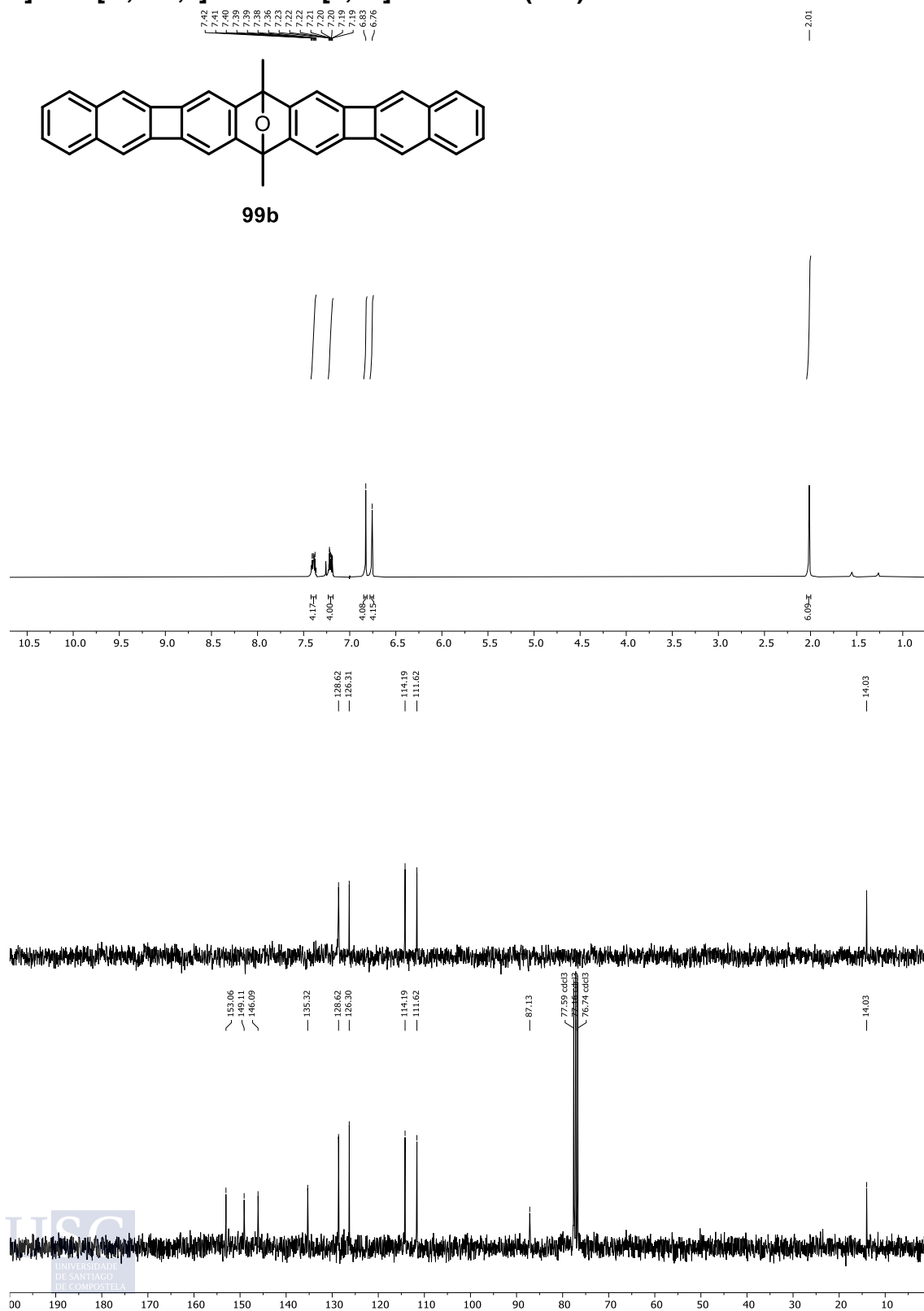
1.22. 6,15-dihidro-6,15-epoxibenzo[3,4]ciclobuta[1,2-*b*]nafto [2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*i*]antraceno (97).



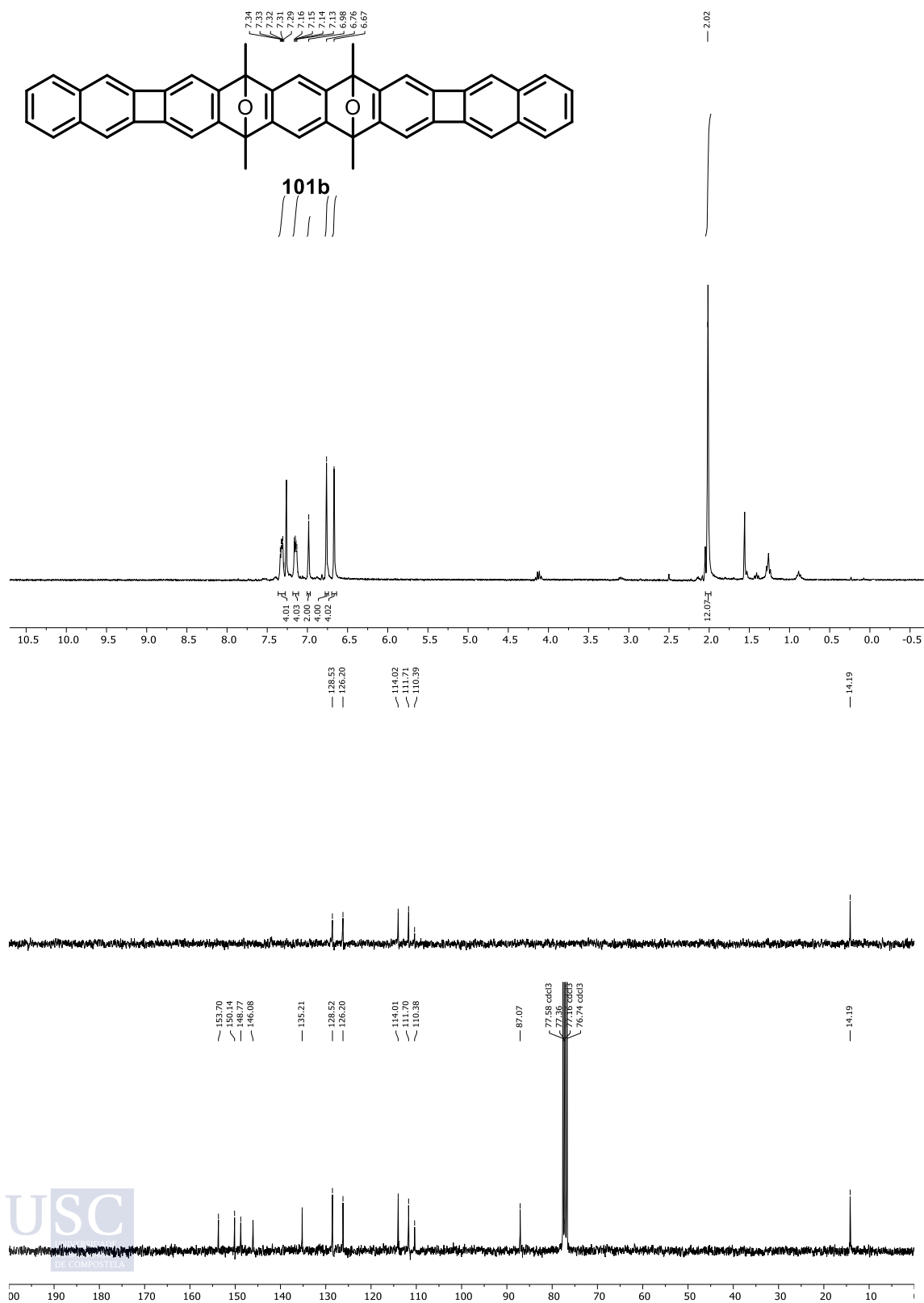
1.23. 7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*i*]antraceno (99a).



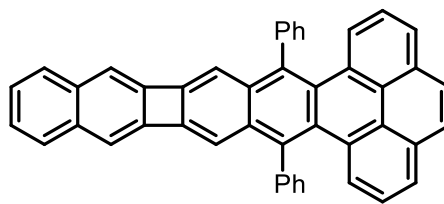
1.24. 7,16-dimetil-7,16-dihidro-7,16-epoxinafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]nafto[2',3':3,4]ciclobuta[1,2-*i*]antraceno (99b).



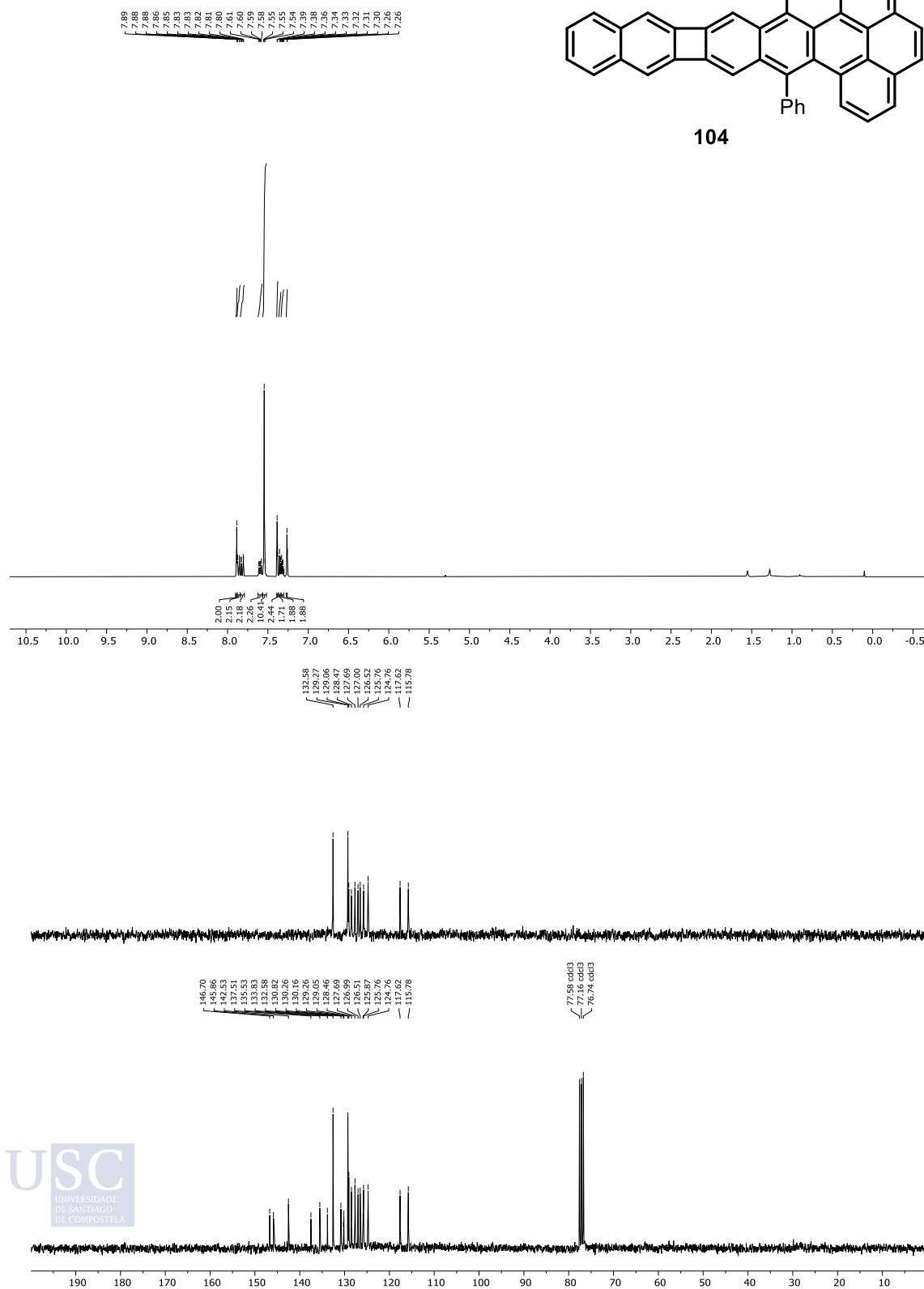
1.25. Diepoxibis(naftociclobutano)pentaceno 101b.



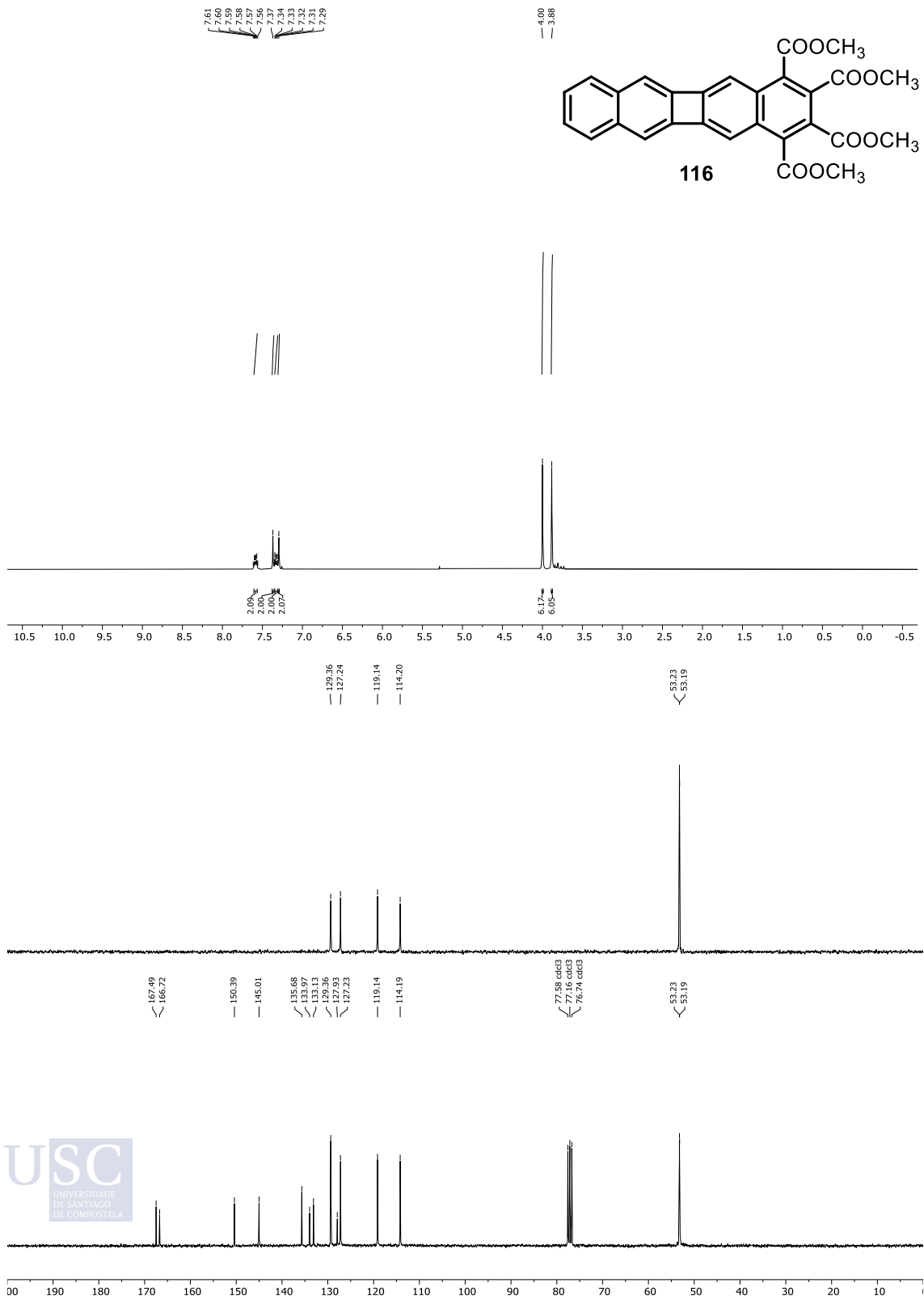
1.26. Dibenzo[hi,mn]naftociclobuta[1,2-b]tetraceno (104).



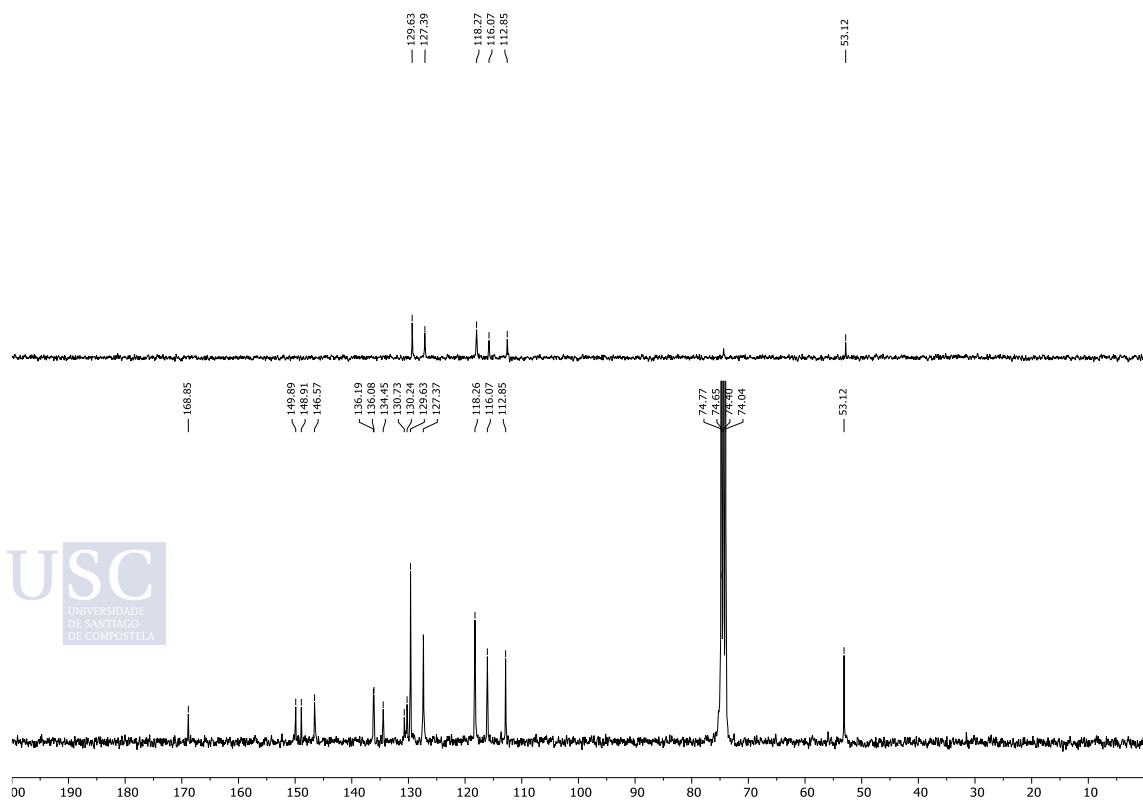
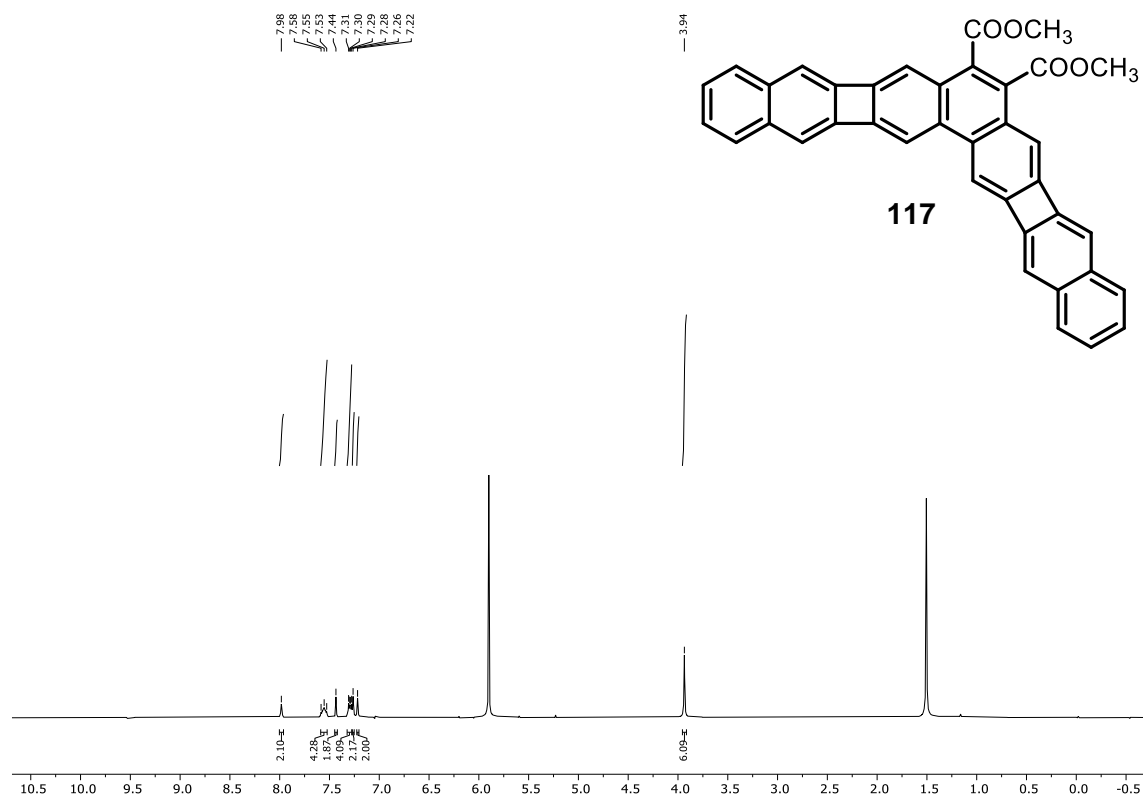
104



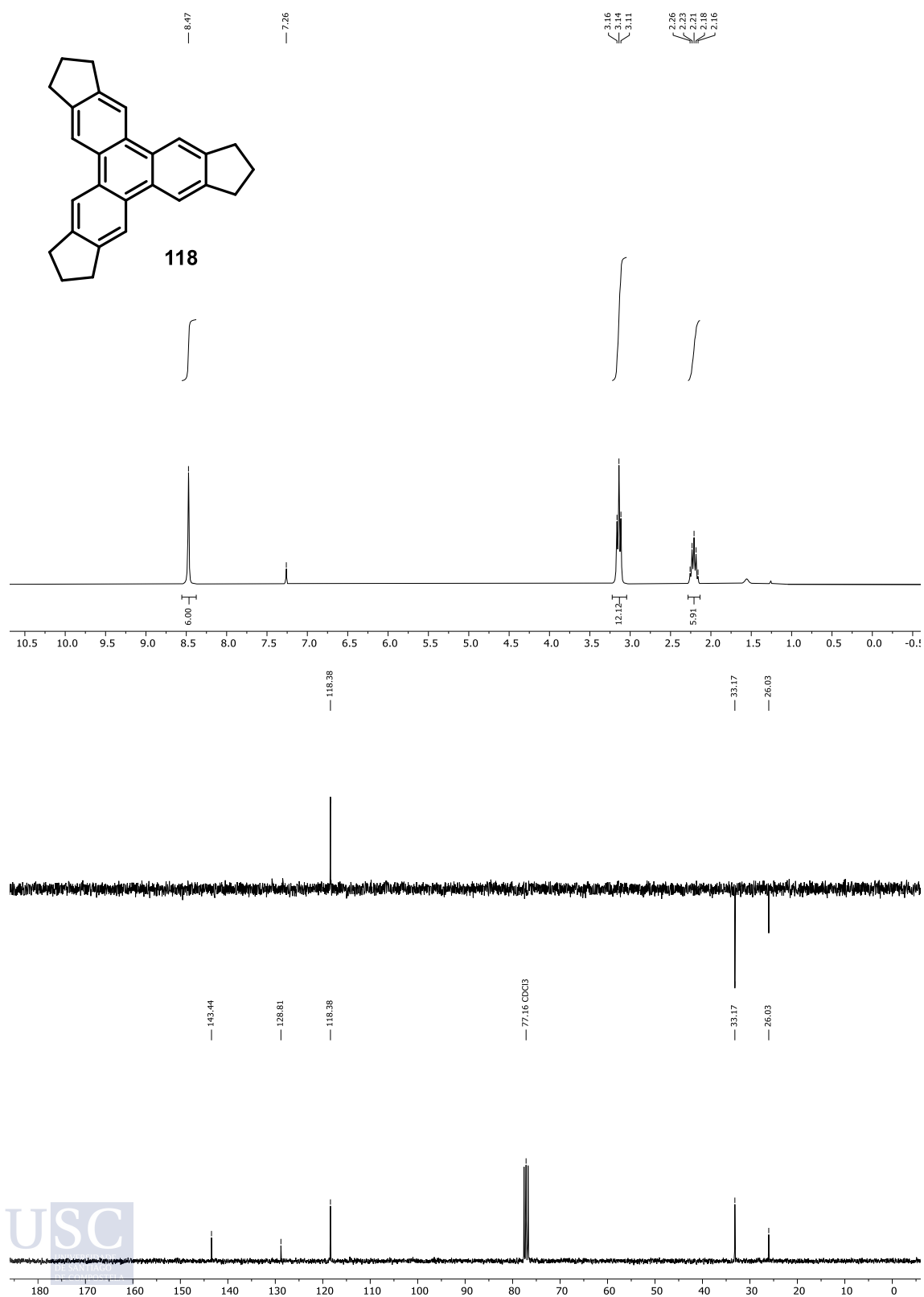
1.27. tetrametil dibenzo[*b,h*]bifenileno-1,2,3,4-tetracarboxilato (116)



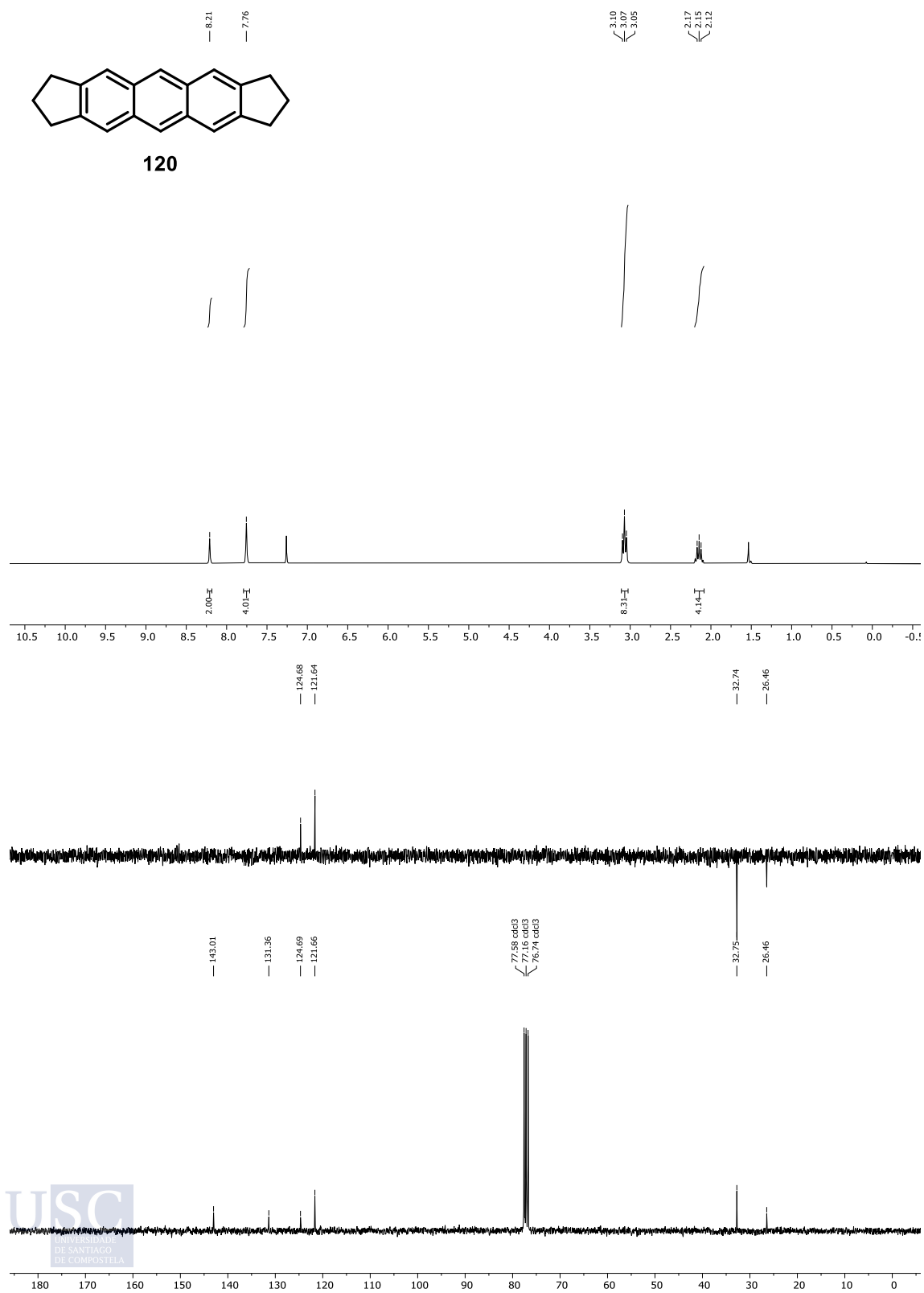
1.28. Bis(naftociclobutadieno)[*b,h*]fenantreno 117.



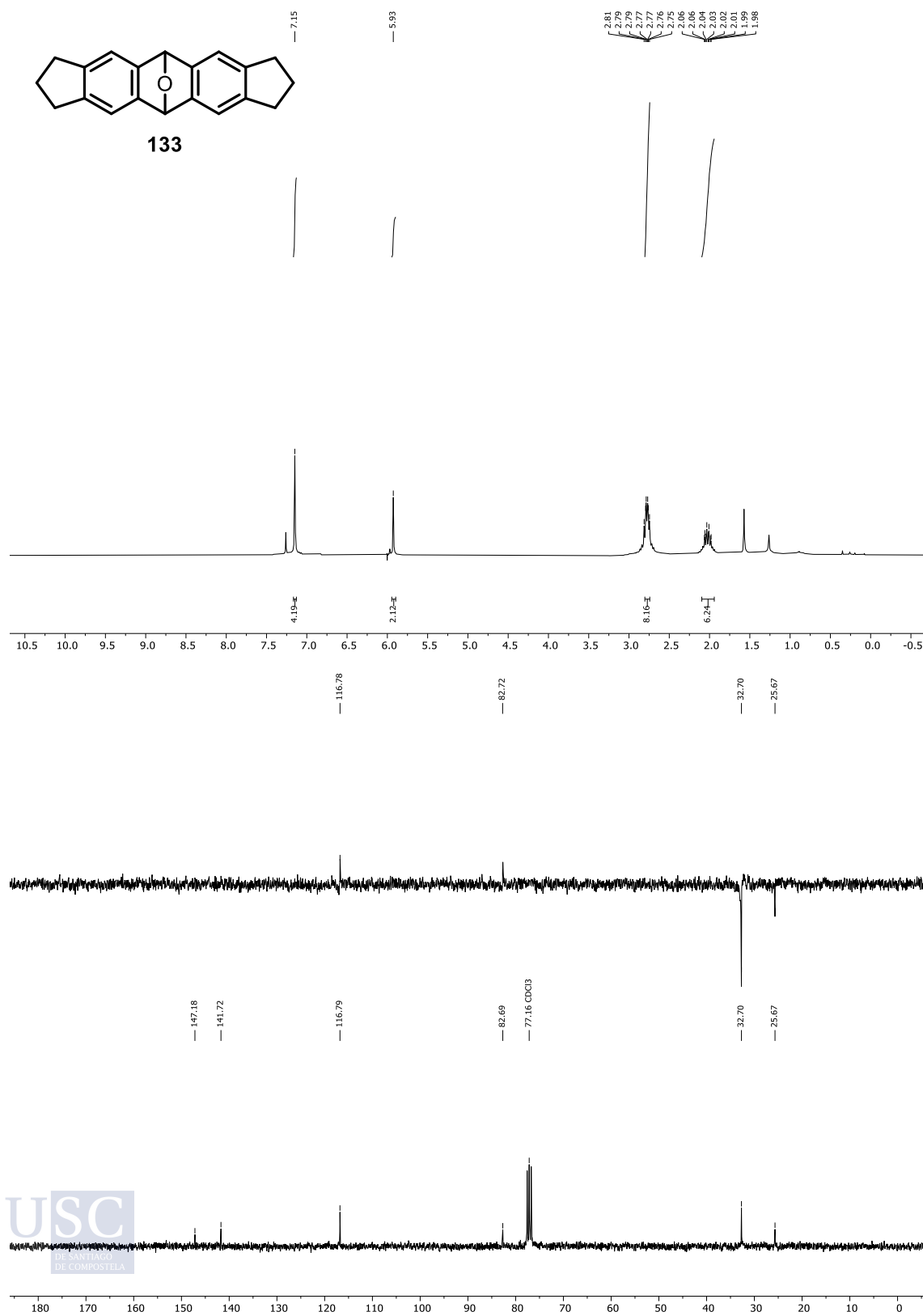
1.29. 2,3,6,7,8,11,12,13-octahidro-1*H*-triciclopenta[*b,h,n*]trifenileno (118).



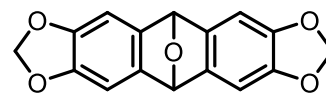
1.30. 1,2,3,7,8,9-hexahidrodiciclopenta[*b*,*l*]antraceno (120).



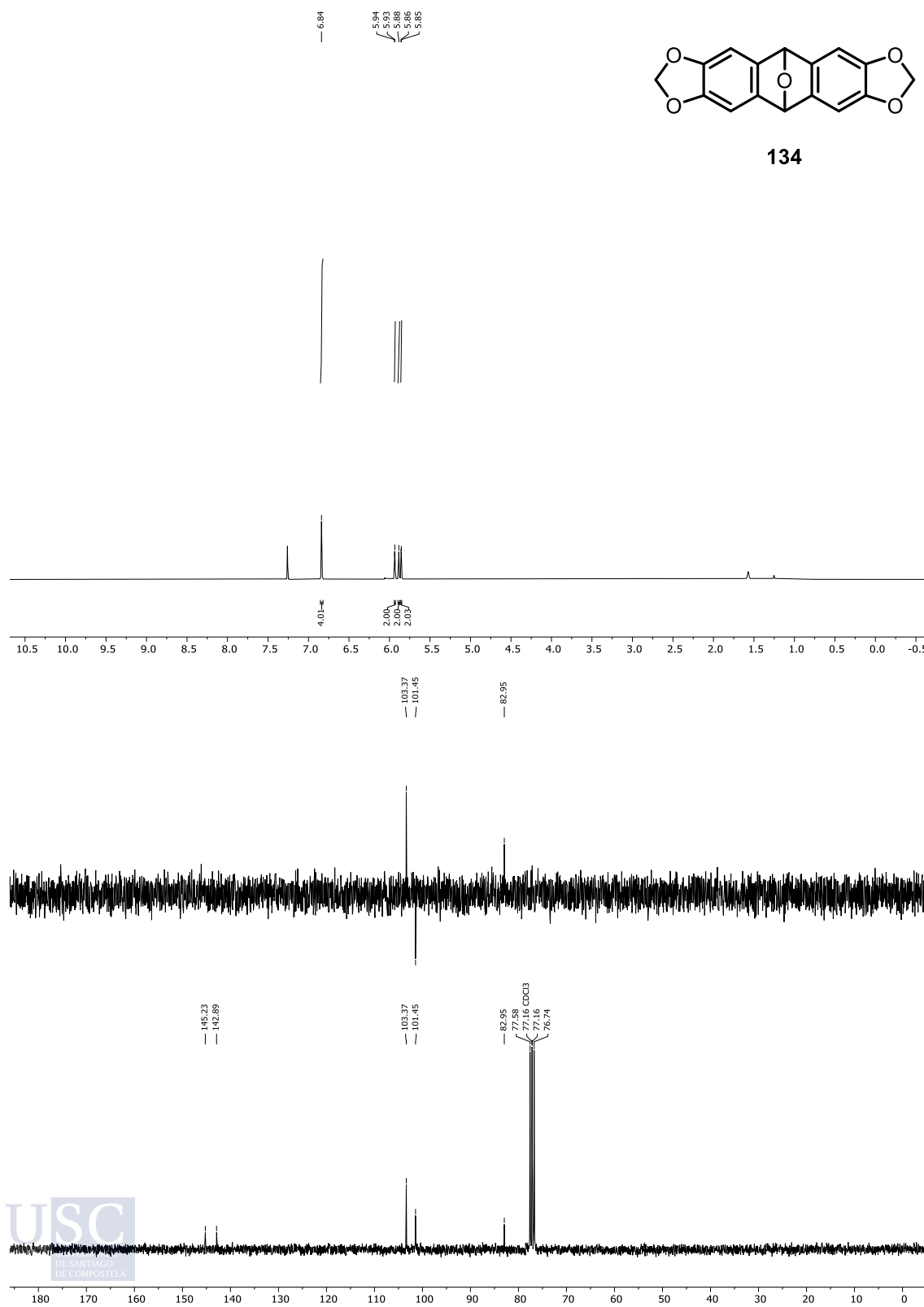
1.31. 1,2,3,5,7,8,9,11-octahidro-5,11-epoxidiciclopenta[*b*,*l*]antraceno (133).



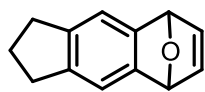
1.32. 5,11-dihidro-5,11-epoxiantra[2,3-d:6,7-d']bis([1,3]dioxol) (134).



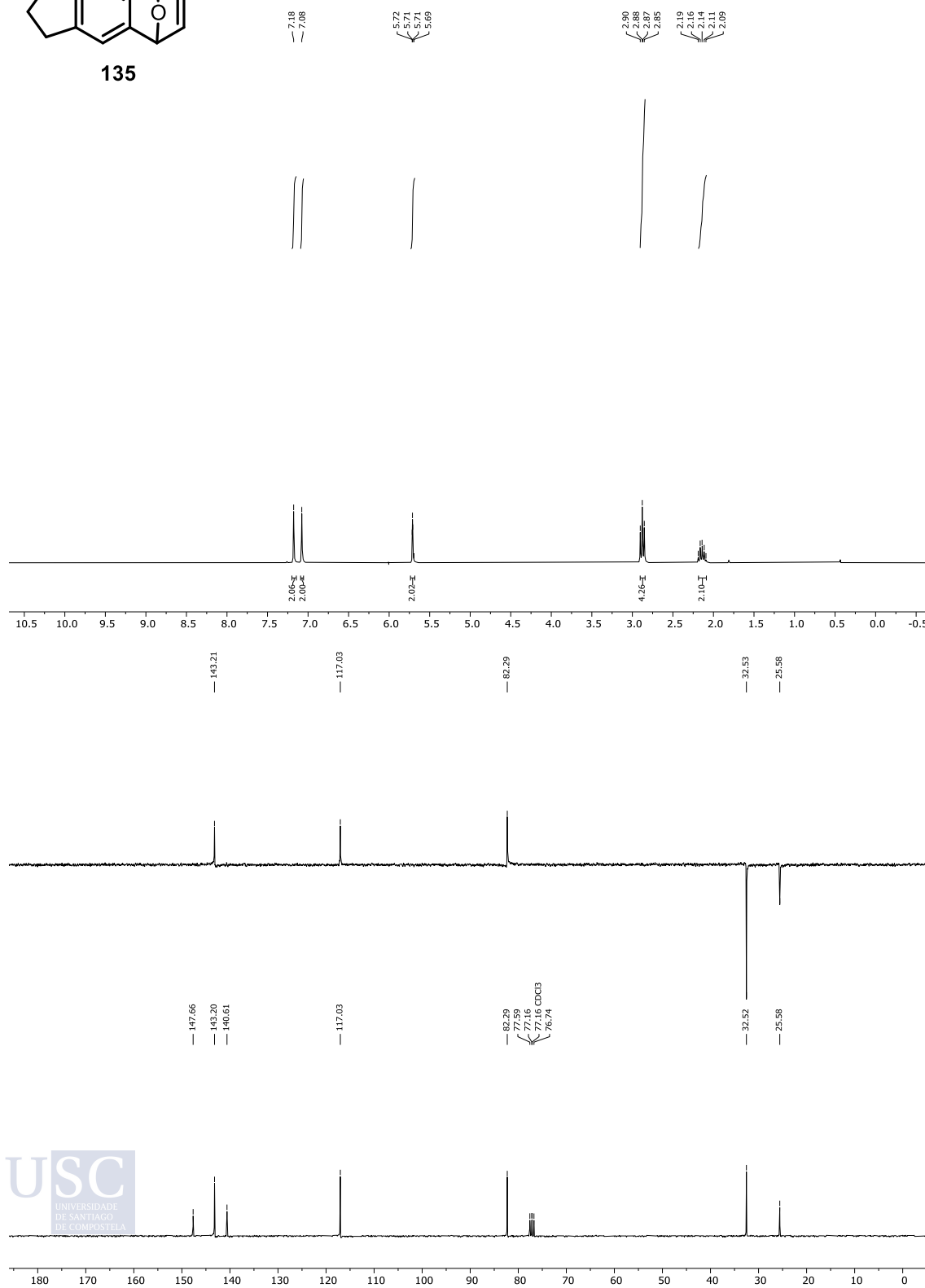
134



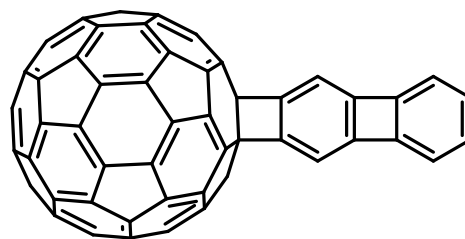
1.33. 2,3,5,8-tetrahidro-1*H*-5,8-epoxiciclopenta[*b*]naftaleno (135).



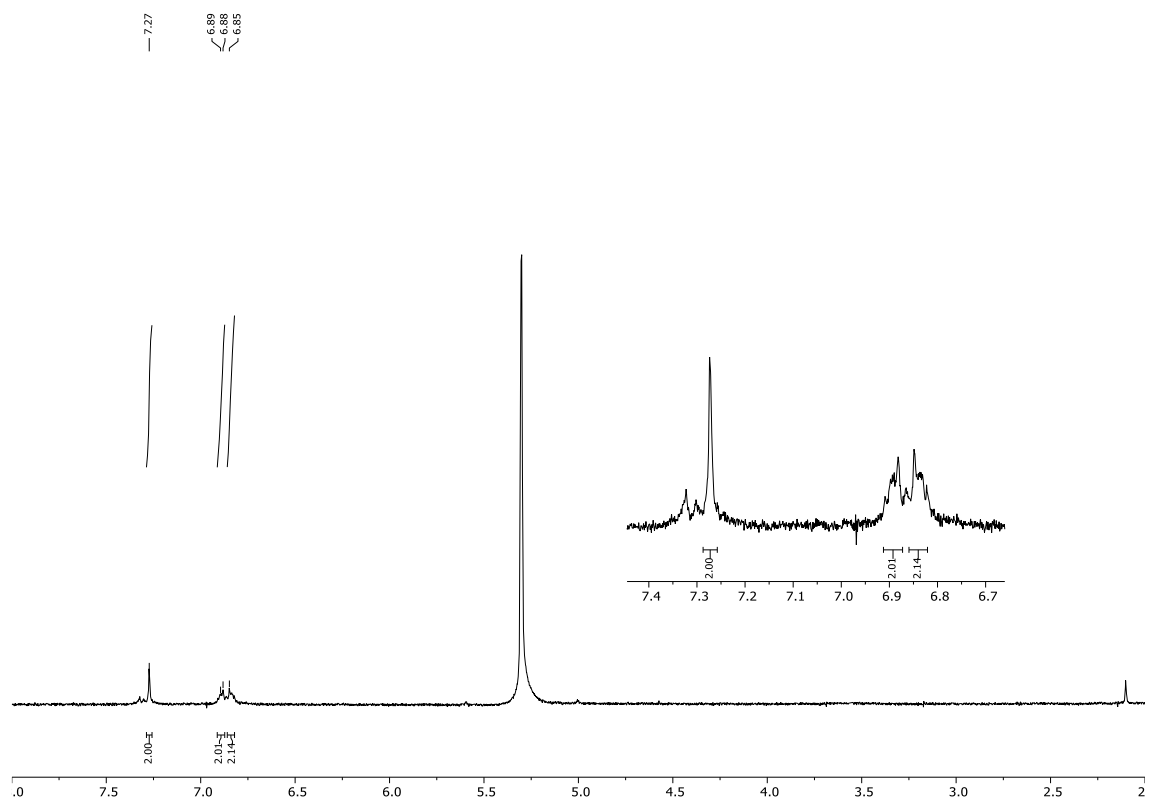
135



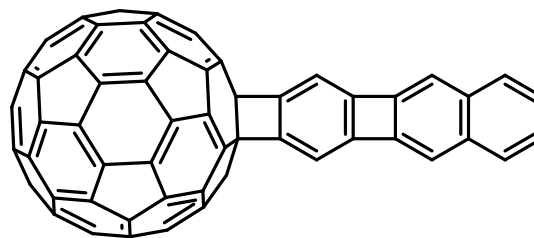
1.34. Aducto 147 derivado de fullereno C₆₀.



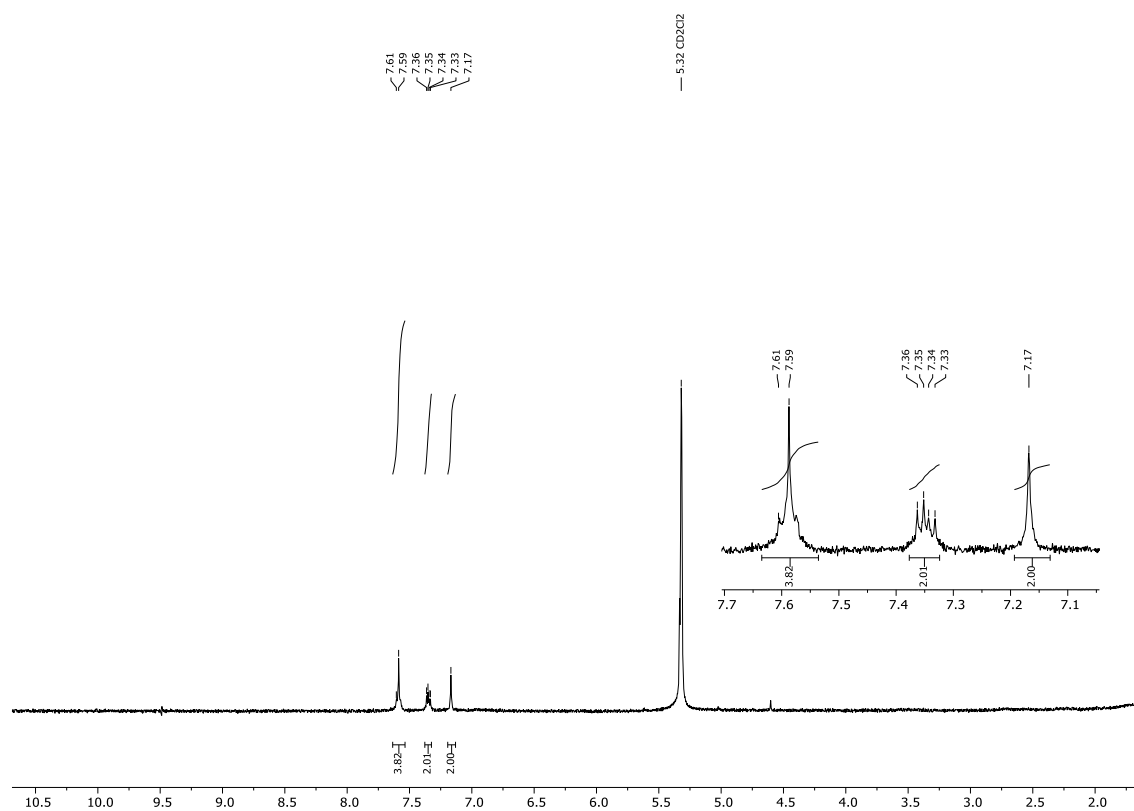
147



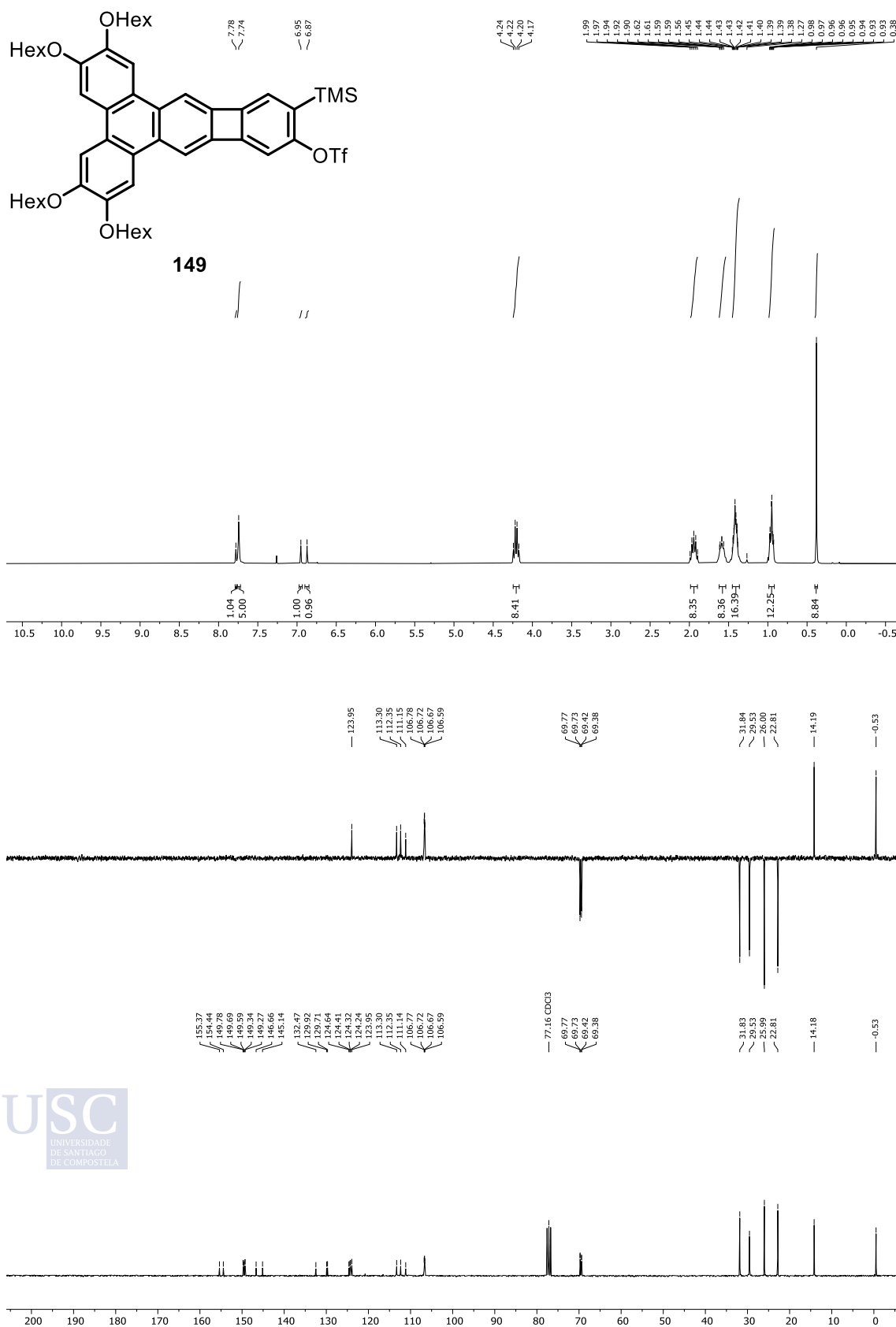
1.35. Aducto 148 derivado de fullereno C₆₀.



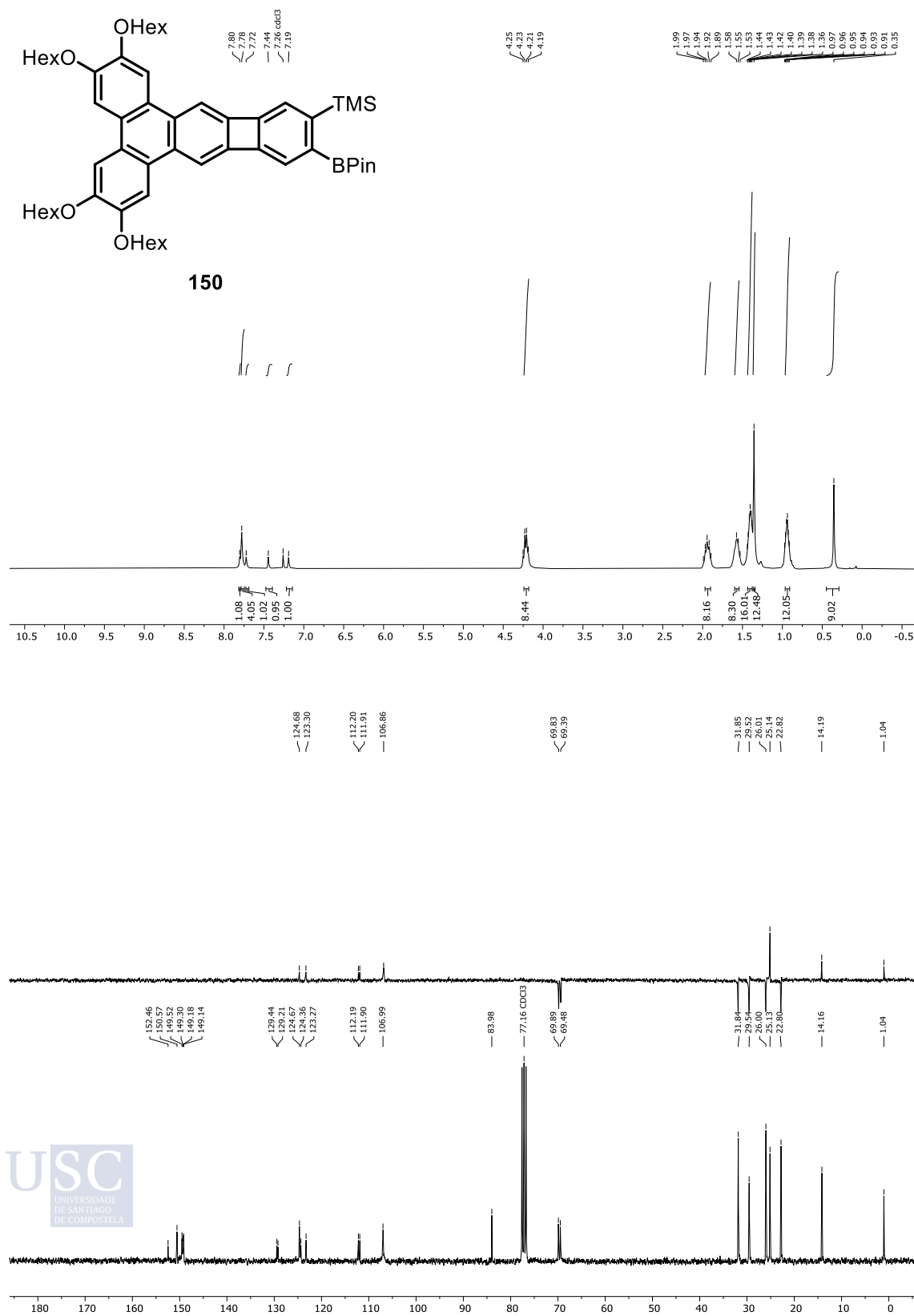
148



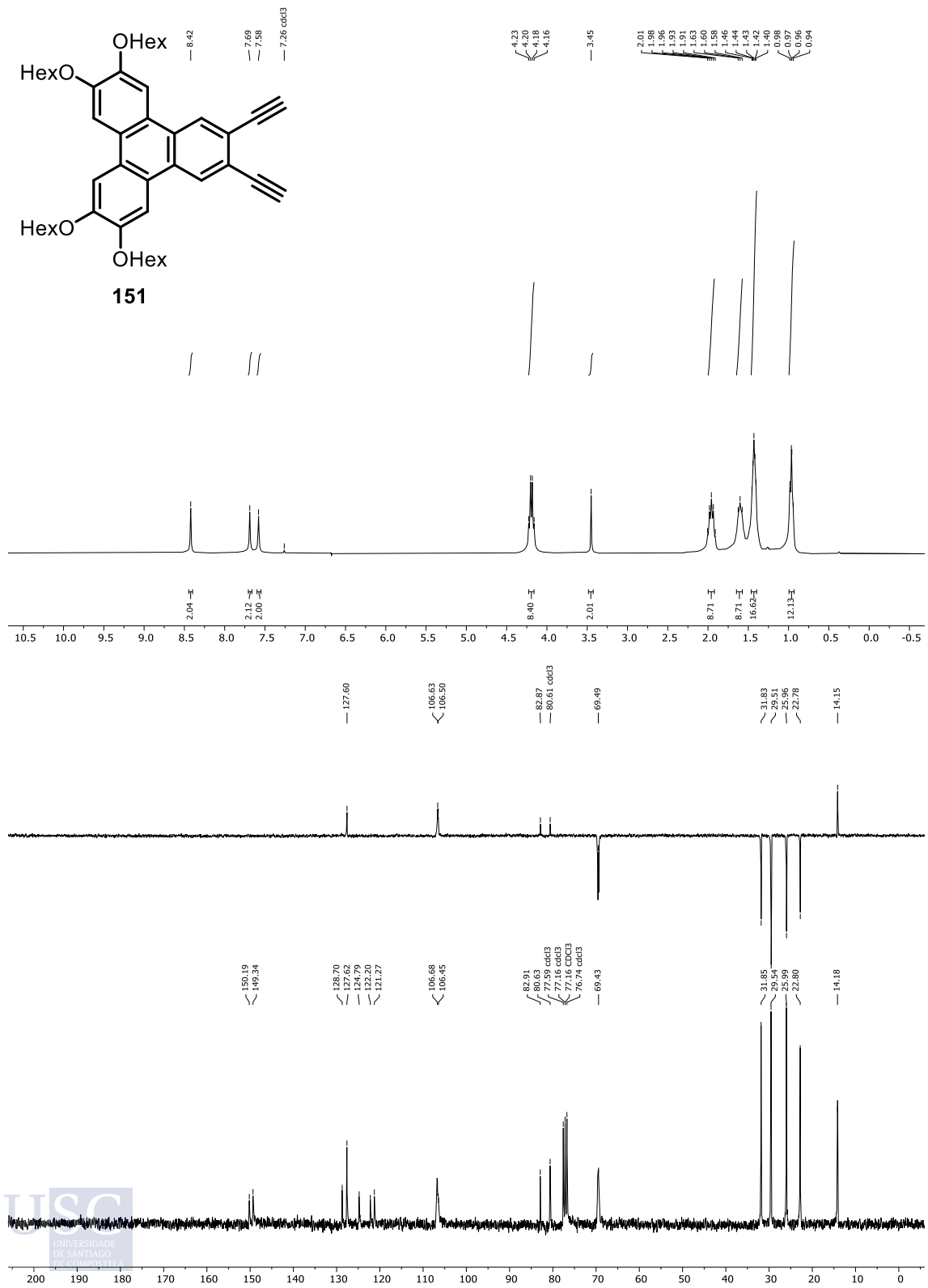
1.36. trifluorometanosulfonato de 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(trimetilsilil)benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]trifenilen-11-ilo (149)



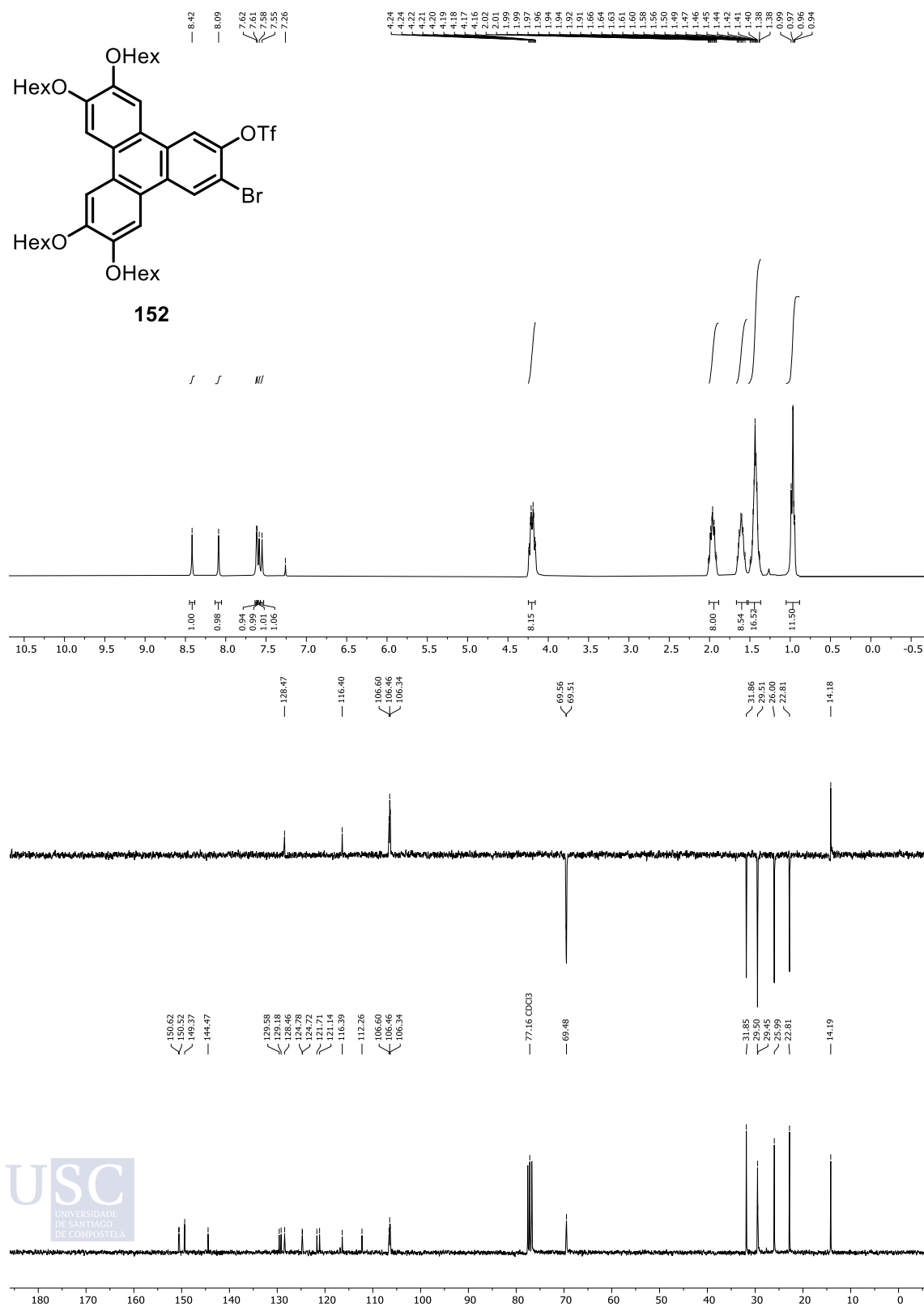
1.37. trimetil(2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-12-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzo[3,4]ciclobuta[1,2-b]trifenilen-11-il)silano (150)



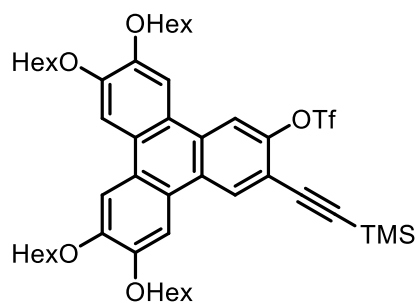
1.38. 2,3-dietinil-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno (151)



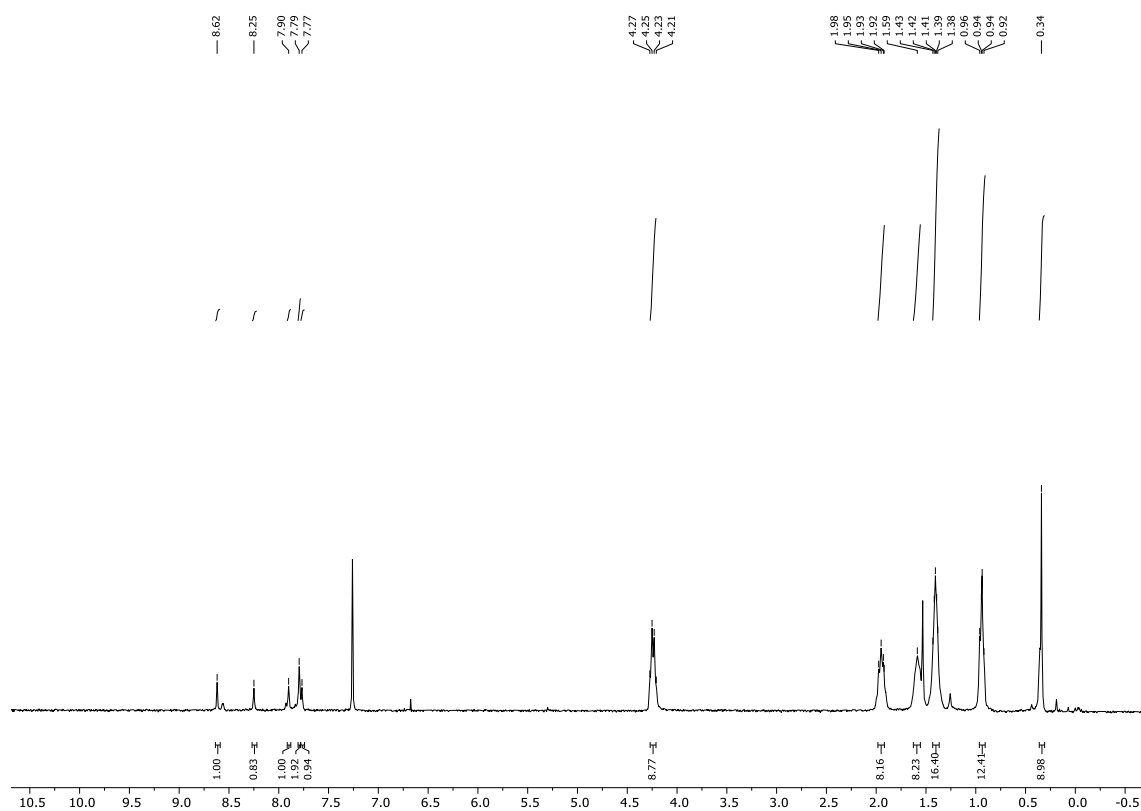
1.39. trifluorometanosulfonato de 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilen-2-ilo (152)



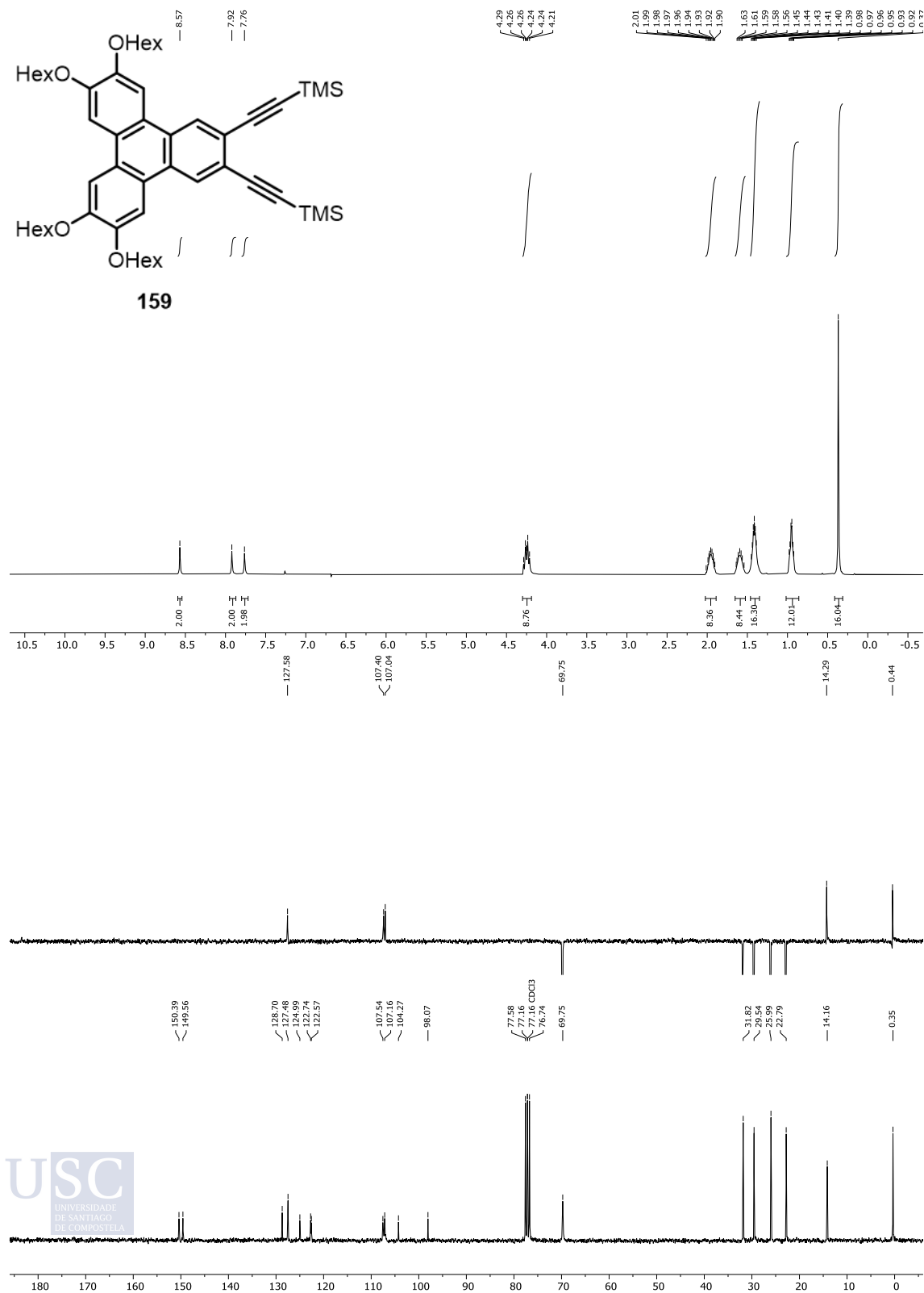
1.40. trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-((trimetilsilil)etinin) trifenilen-2-ilo (158)



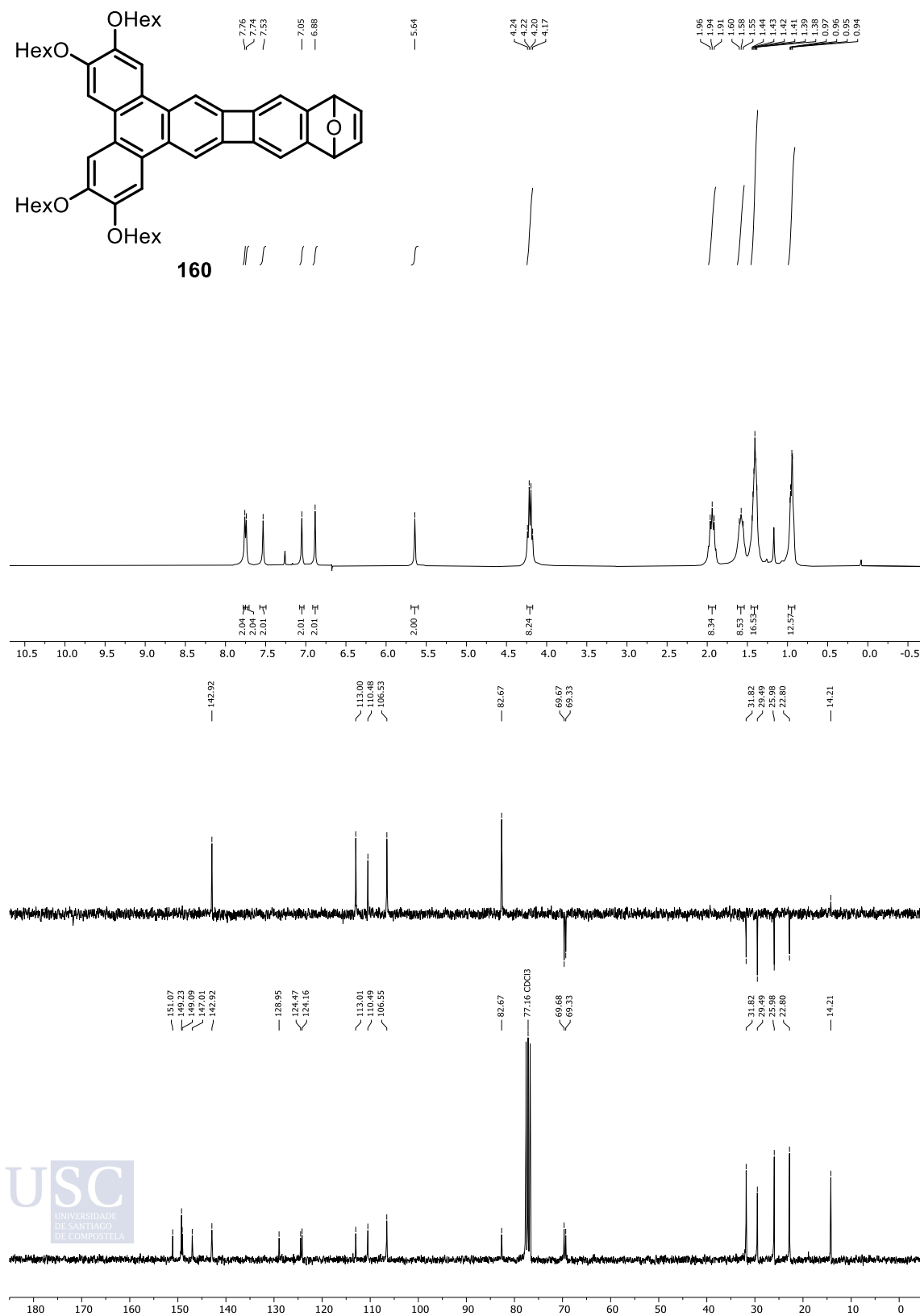
158



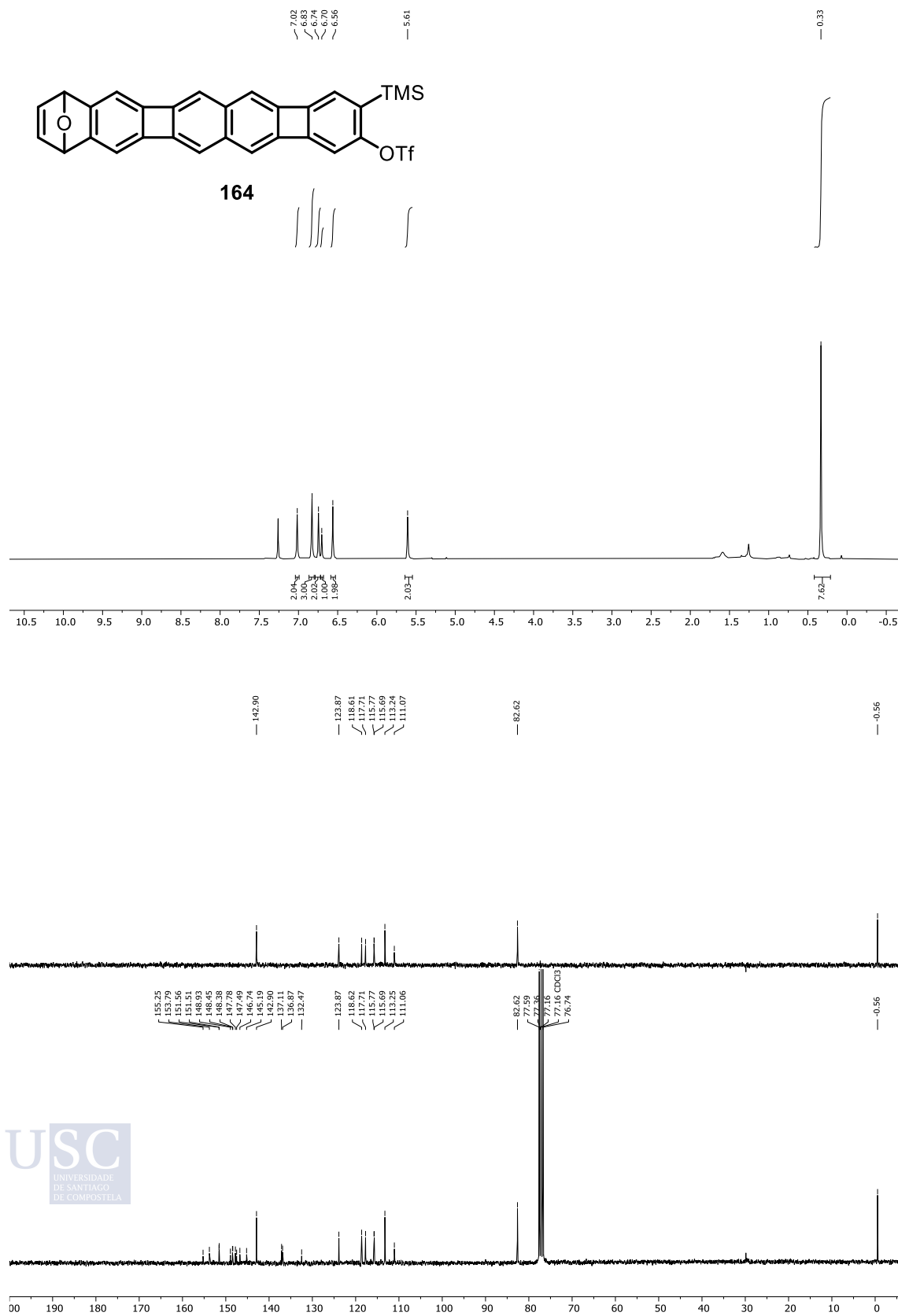
1.41. ((6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,3-diil)bis(etine-2,1-diil))bis(trimetilsilano) (159)



1.42. 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-11,14-dihidro-11,14-epoxinafto [2',3':3,4]ciclobuta[1,2-b]trifenileno (160)



1.43. trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-8,11-dihidro-8,11-epoxibenzo[*b*]bifenileno[2,3-*h*]bifenilen-2-ilo (164)



2. Espectros de masa de alta resolución.

Se representan los conjuntos isotópicos del ión molecular de los compuestos **105a**, **105b**, **106a**, **106b**, **110**, **111**, **115**, **147** y **148**.

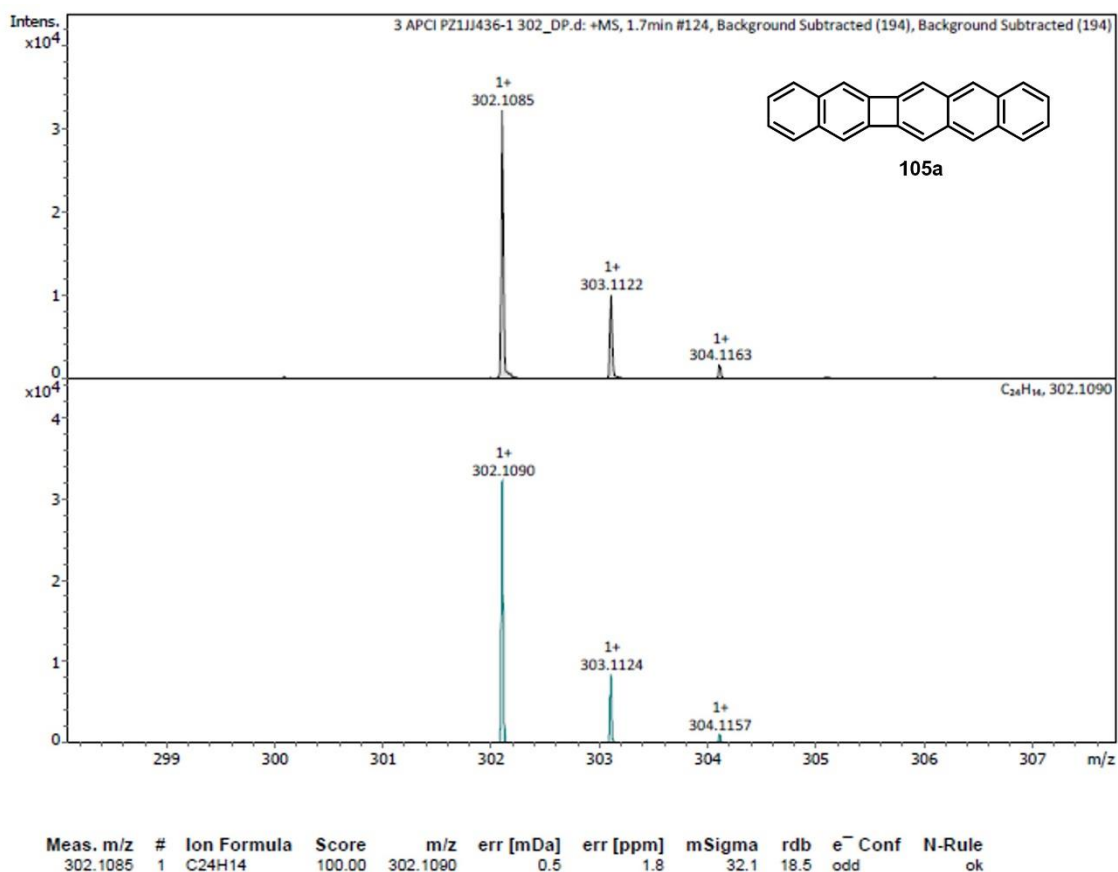


Figura 1. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **105a**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

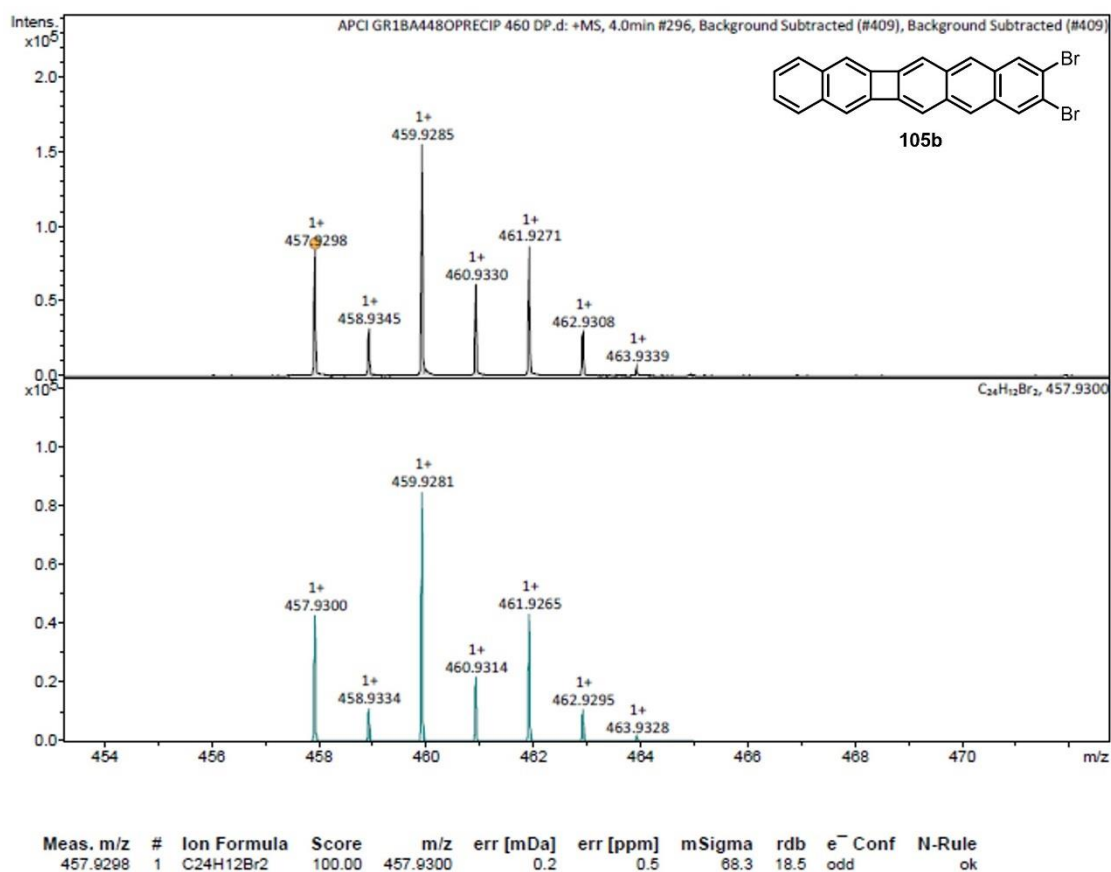


Figura 2. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **105b**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

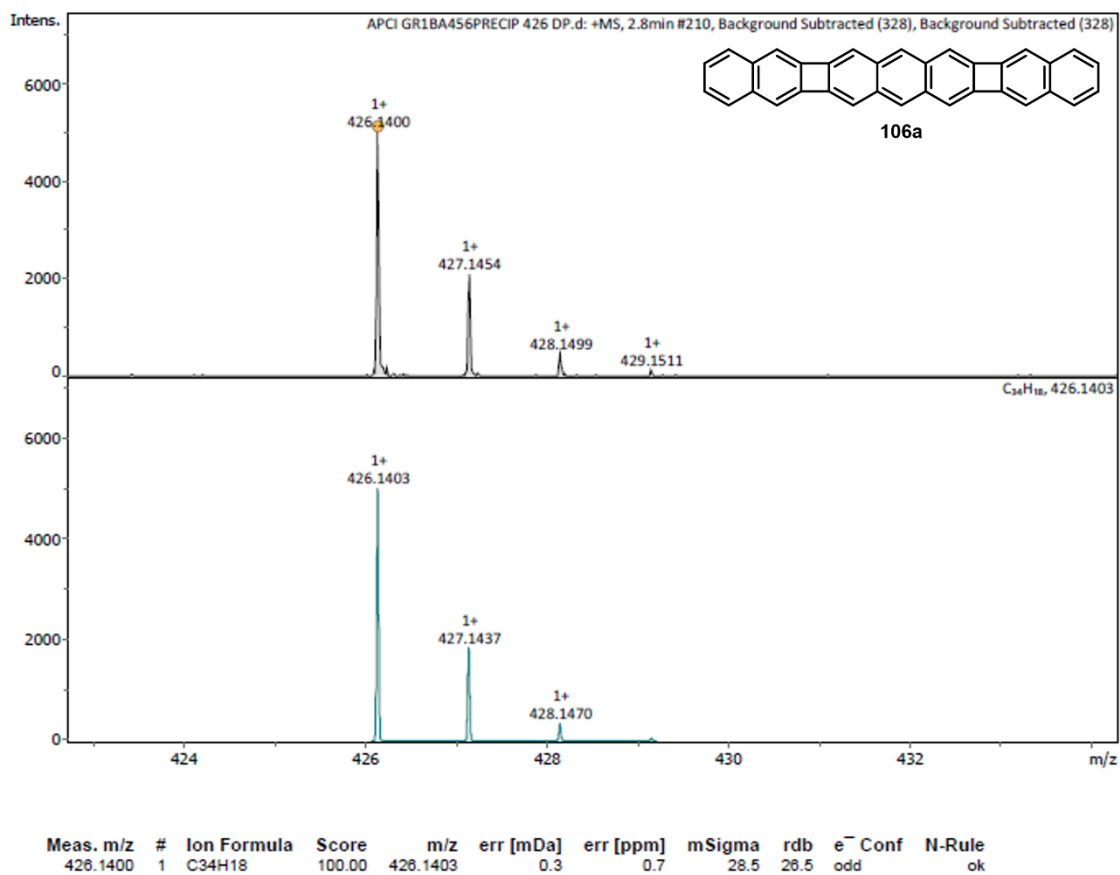


Figura 3. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **106a**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

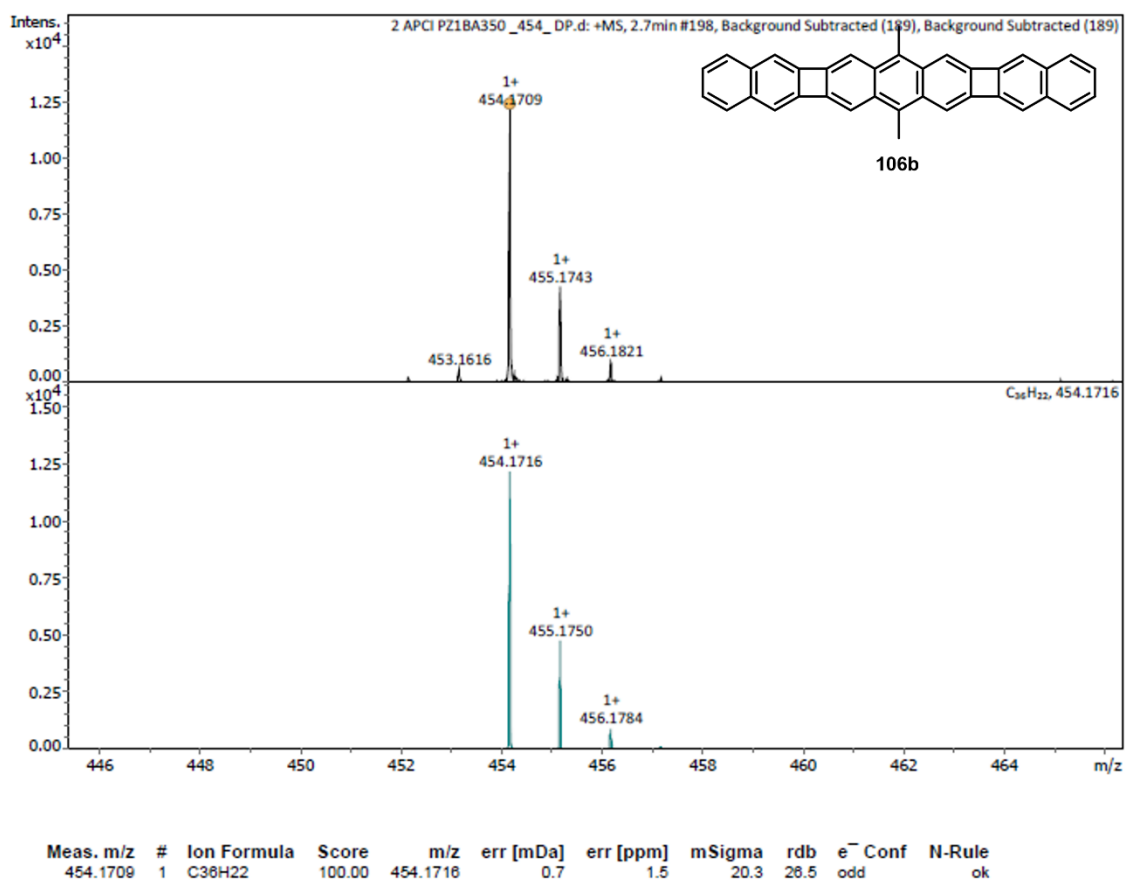


Figura 4. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **106b**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

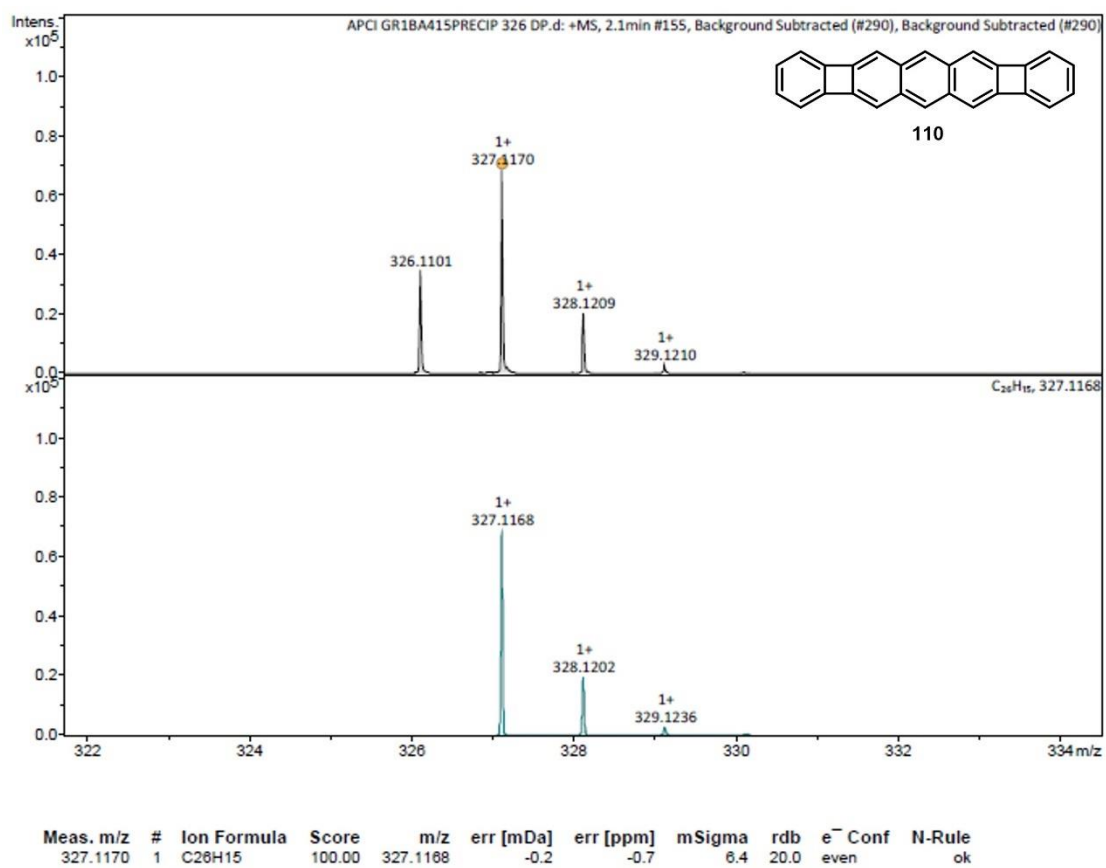


Figura 5. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **110**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

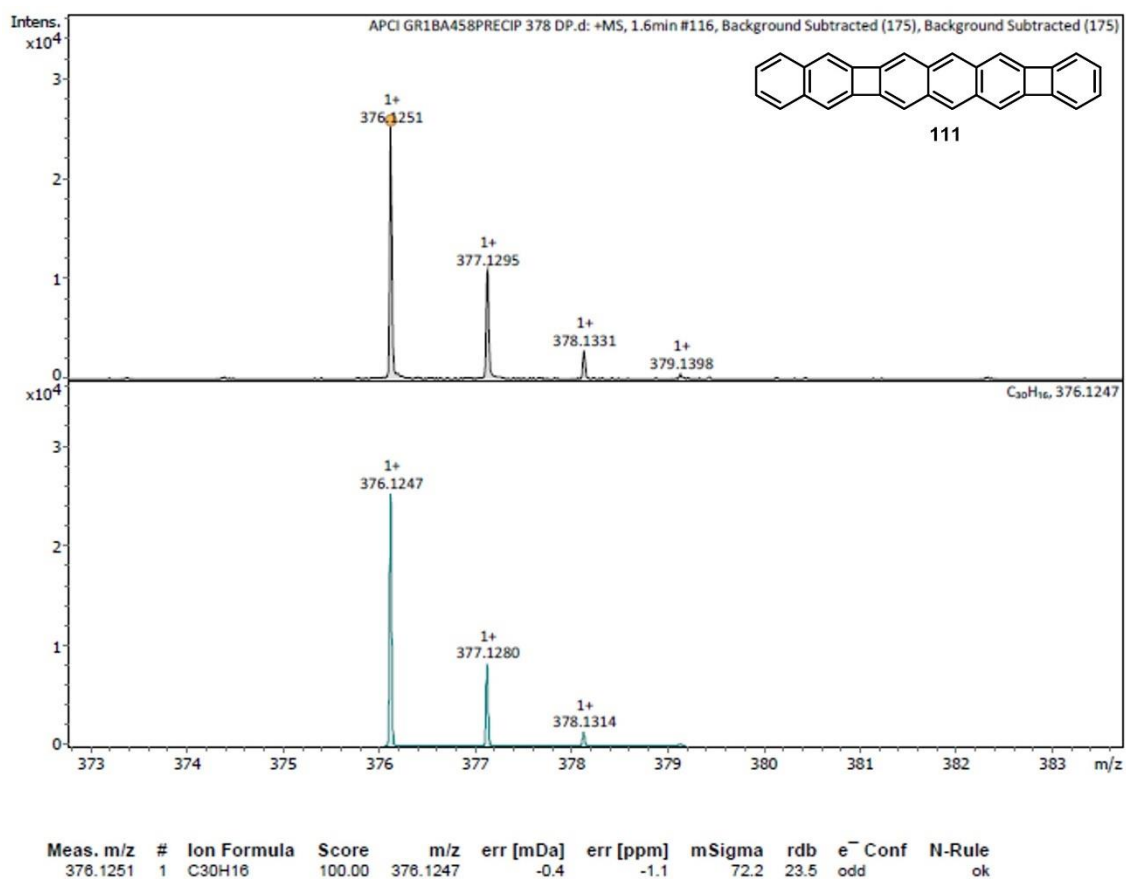


Figura 6. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto 111. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

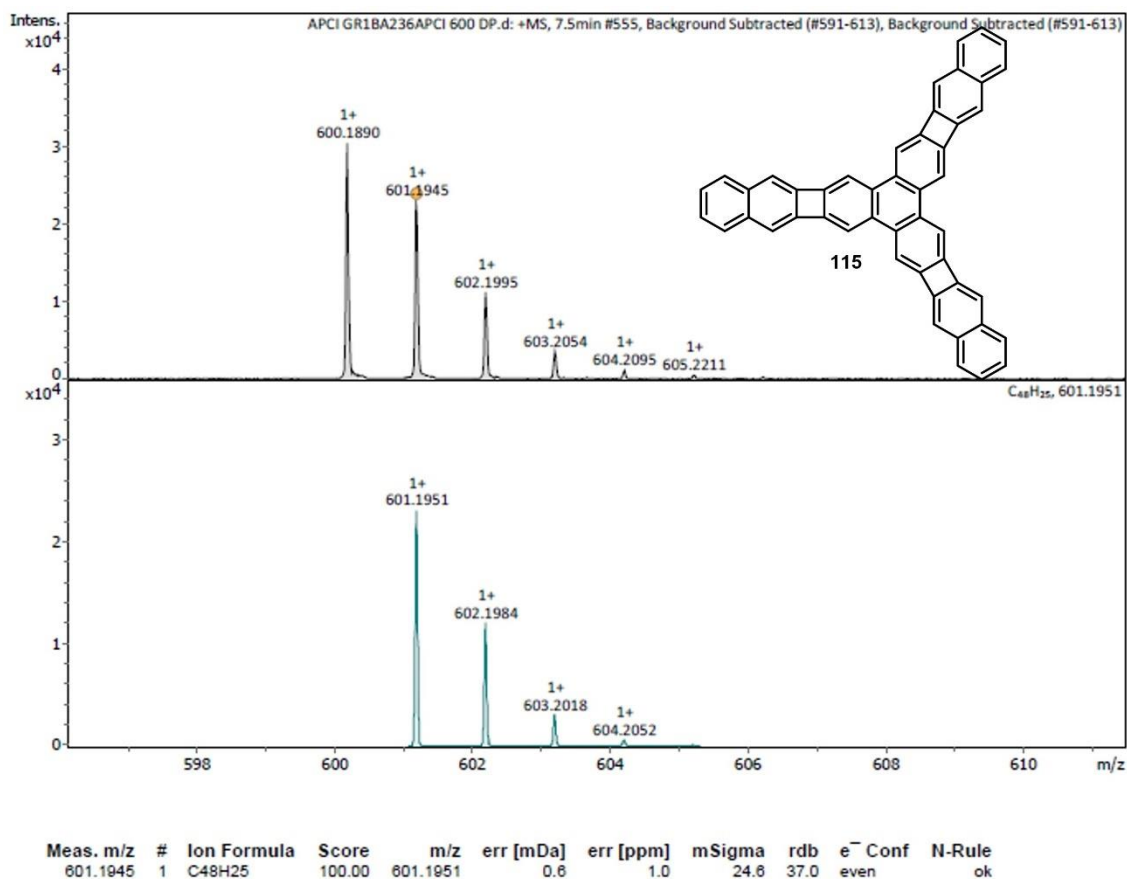


Figura 7. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **115**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

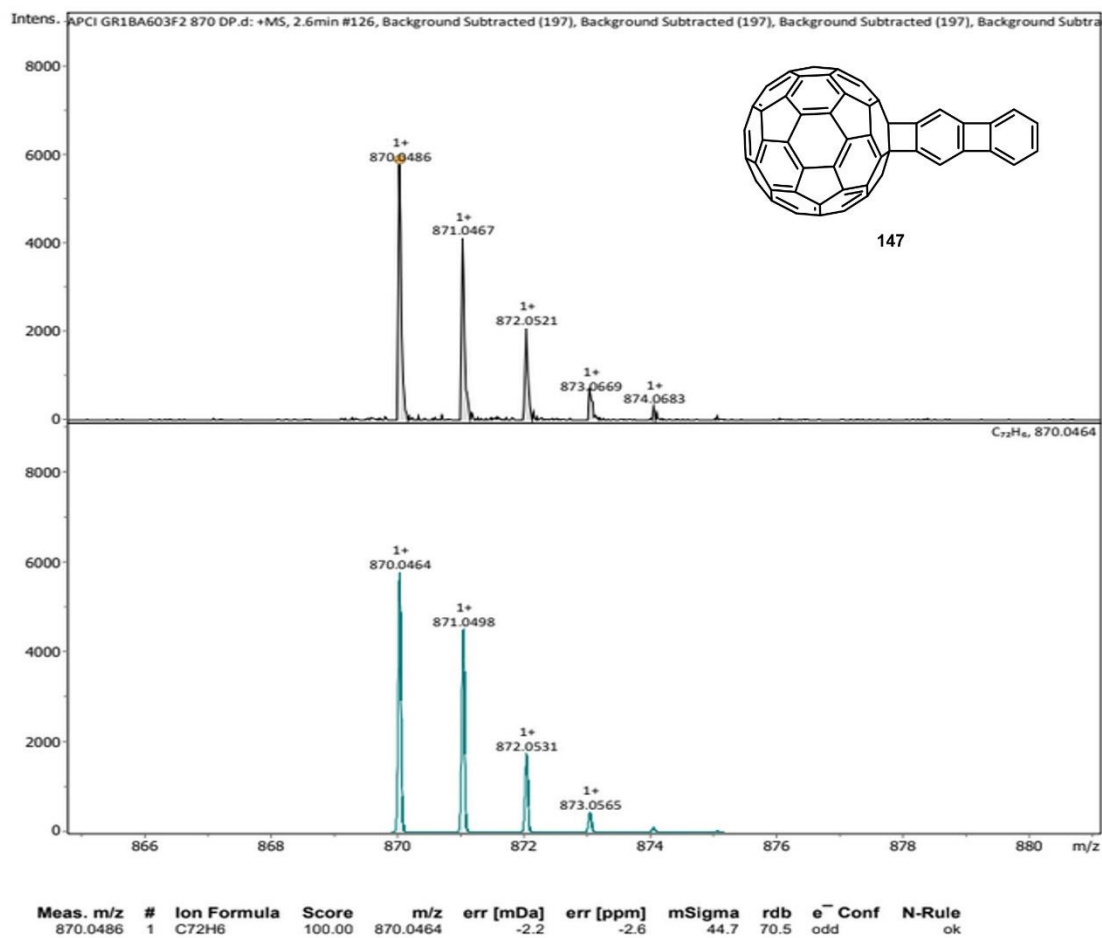


Figura 8. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **147**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

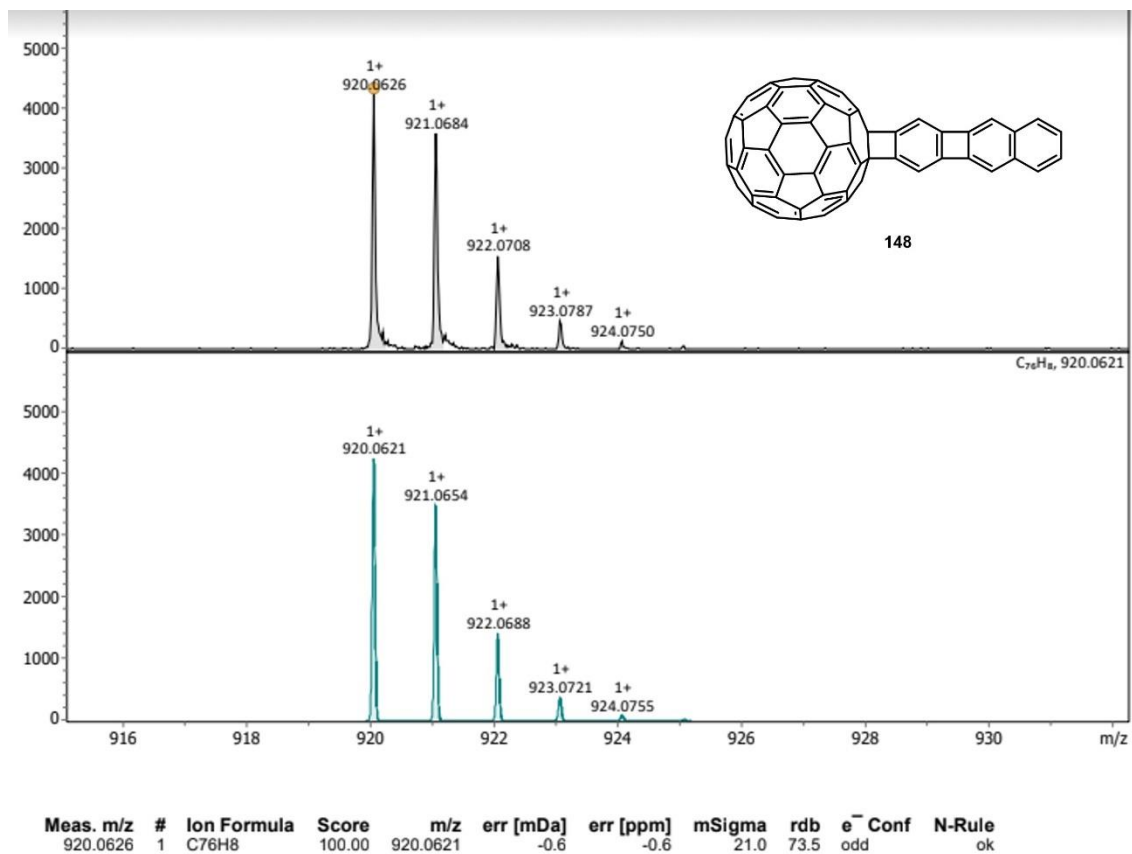


Figura 9. Conjunto isotópico del ión molecular del compuesto **148**. Medida experimental (color negro), medida simulada (color azul).

3. Espectros de absorción y emisión

Espectros de absorción normalizada para los compuestos **16**, **104**, **105a**, **105b**, **106b**, **110**, **111**, **115**, **116**, **117**. Espectros de fluorescencia normalizada para los compuestos **16**, **104**, **105b**, **106a**, **106b**, **110**, **111**, **115**, **116**, **117**. Espectros de fluorescencia normalizada en sólido para los compuestos **104**, **105b**, **106a**, **106b**, **111**.

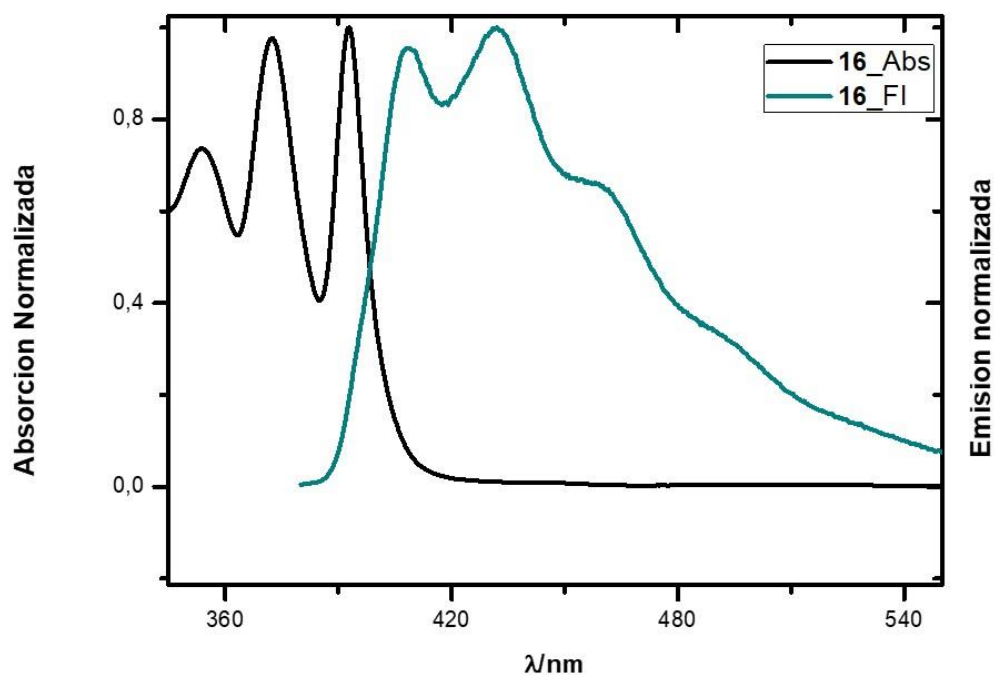


Figura 10. Absorción del compuesto **16**, $\lambda_{\text{max}} = 393$ nm (línea negra). Emisión $\lambda_{\text{max}} = 409$ nm (línea azul). Medidas realizadas en CHCl_3 .

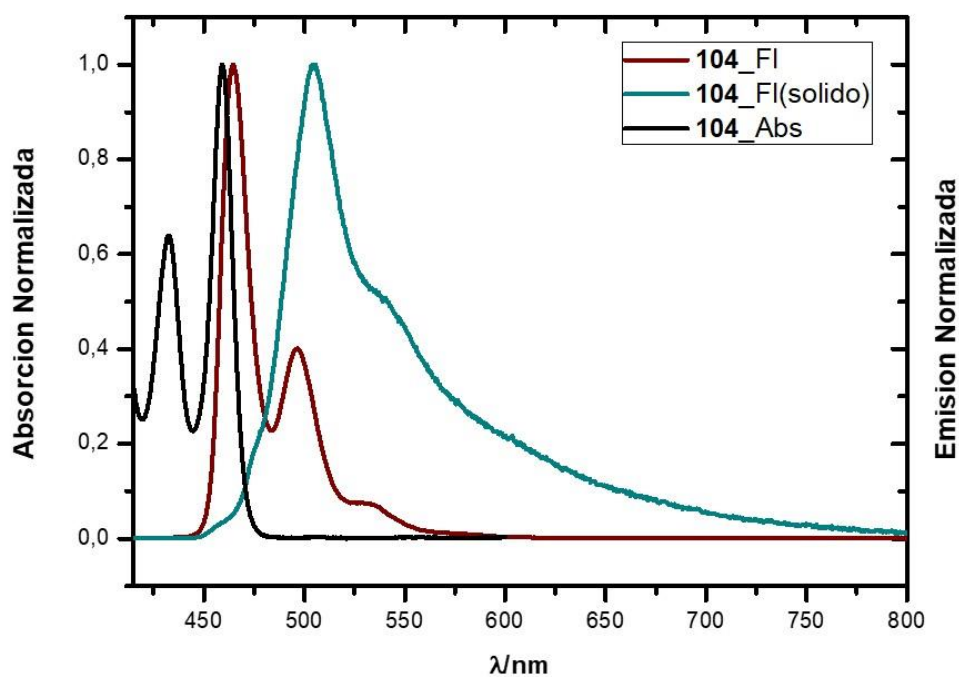


Figura 11. Absorción del compuesto **104**, $\lambda_{\text{max}} = 459$ nm (línea negra). Emisión en disolución $\lambda_{\text{max}} = 464$ nm (línea marrón). Emisión en sólido $\lambda_{\text{max}} = 505$ nm (línea azul) Las medidas en disolución se realizaron en CHCl_3 .

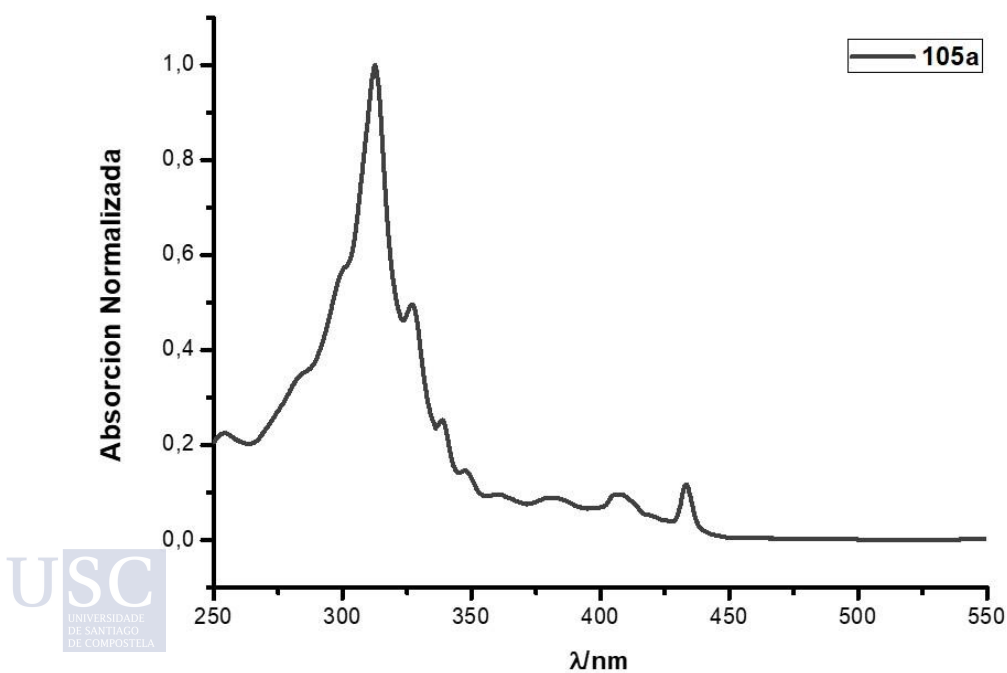


Figura 12. Absorción del compuesto **105a**, $\lambda_{\text{max}} = 433$ nm en CHCl_3 .

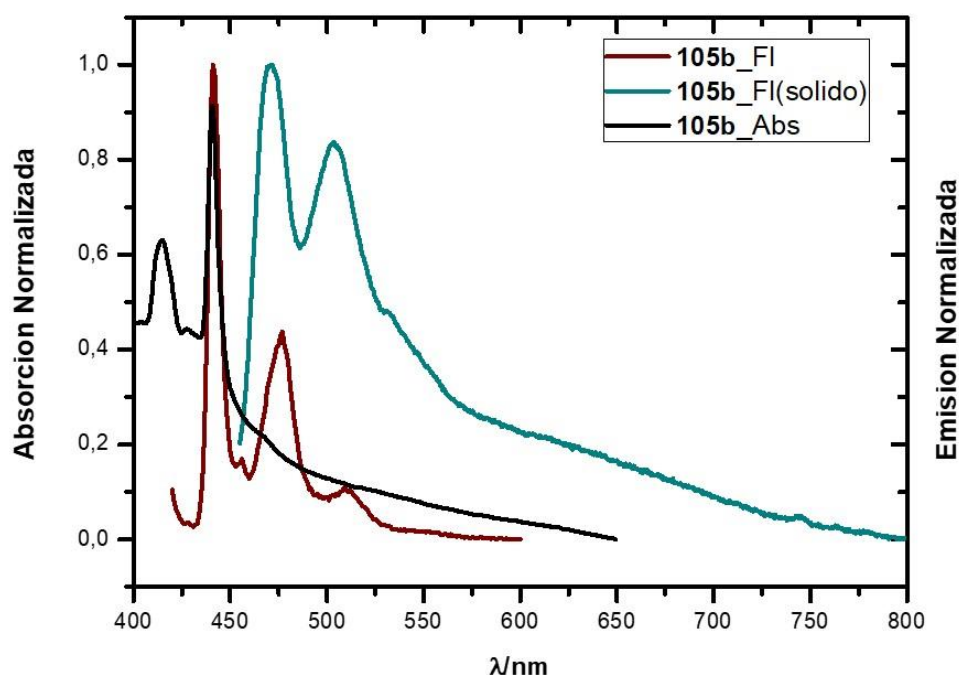


Figura 13. Absorción del compuesto **105b**, $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm (línea negra). Emisión en disolución $\lambda_{\text{max}} = 441$ nm (línea marrón). Emisión en sólido $\lambda_{\text{max}} = 471$ nm (línea azul). Las medidas en disolución se realizaron en 1,2,4-triclorobenceno.

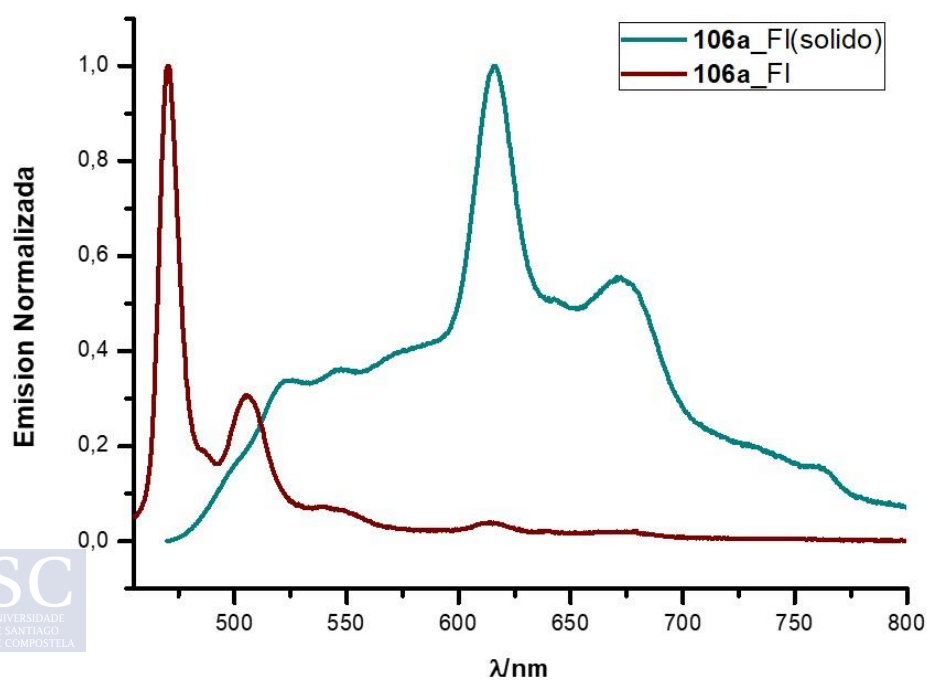


Figura 14. Emisión del compuesto **106a** en 1,2,4-triclorobenceno, $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm (línea marrón). Emisión en sólido $\lambda_{\text{max}} = 616$ nm (línea azul).

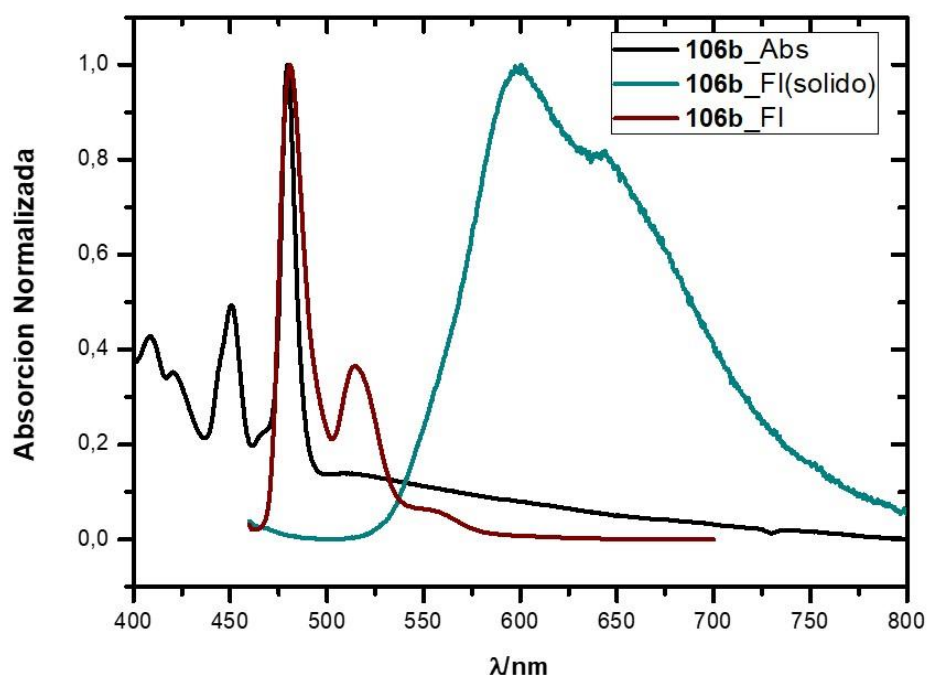


Figura 15. Absorción del compuesto **106b**, $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm (línea negra). Emisión en disolución $\lambda_{\text{max}} = 480$ nm (línea marrón). Emisión en sólido $\lambda_{\text{max}} = 599$ nm (línea azul). Las medidas en disolución se realizaron en 1,2,4-triclorobenceno.

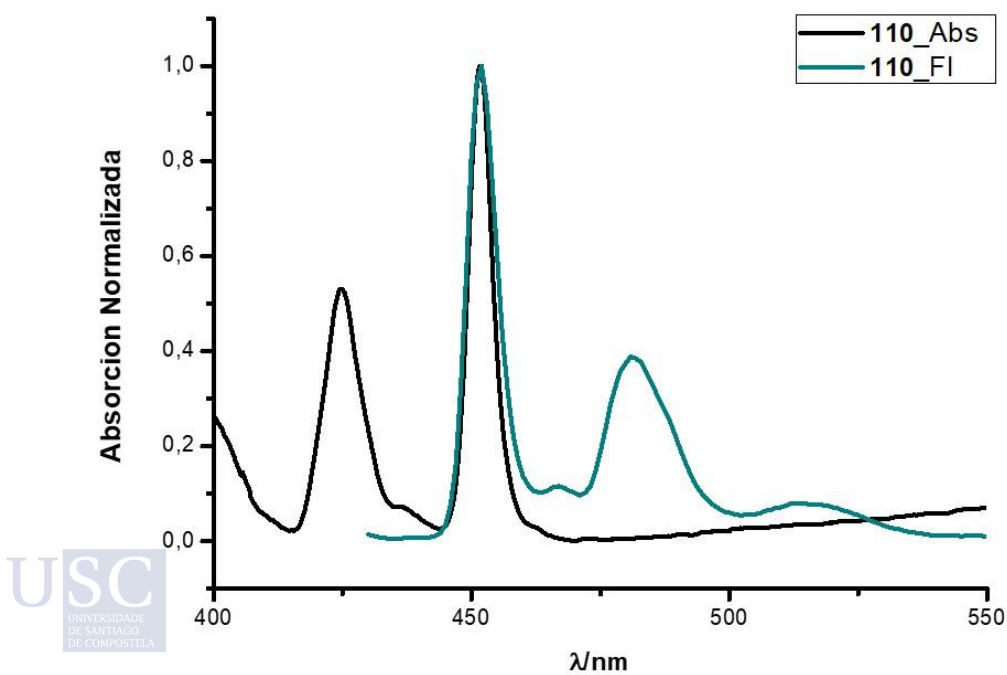


Figura 16. Absorción del compuesto **110**, $\lambda_{\text{max}} = 451$ nm (línea negra). Emisión $\lambda_{\text{max}} = 451$ nm (línea azul). Medidas realizadas en 1,2,4-triclorobenceno.

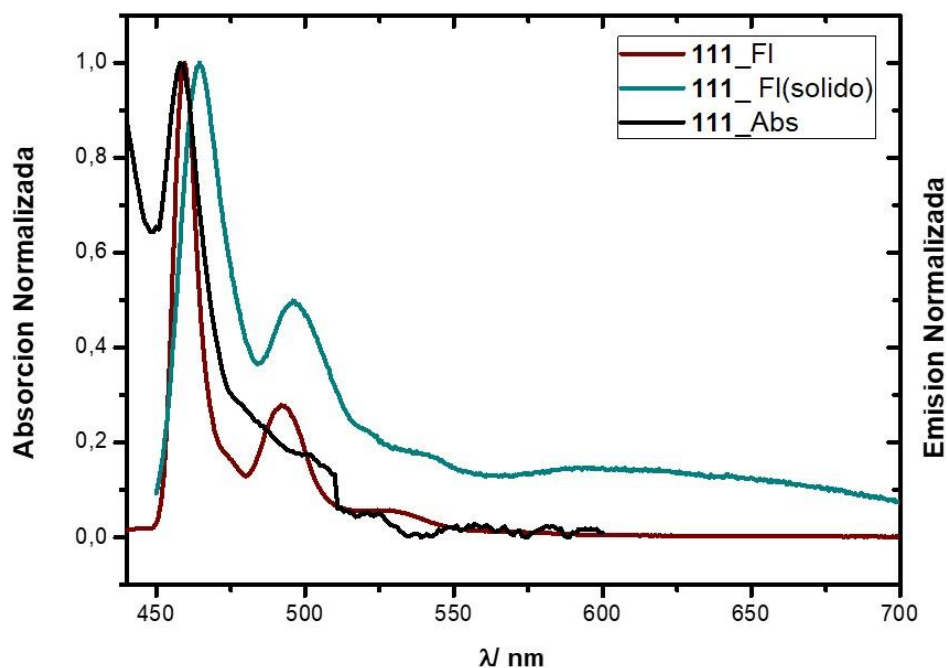


Figura 17. Absorción del compuesto **111**, $\lambda_{\text{max}} = 458$ nm (línea negra). Emisión en disolución $\lambda_{\text{max}} = 459$ nm (línea marrón). Emisión en sólido $\lambda_{\text{max}} = 464$ nm (línea azul). Las medidas en disolución se realizaron en 1,2,4-triclorobenceno.

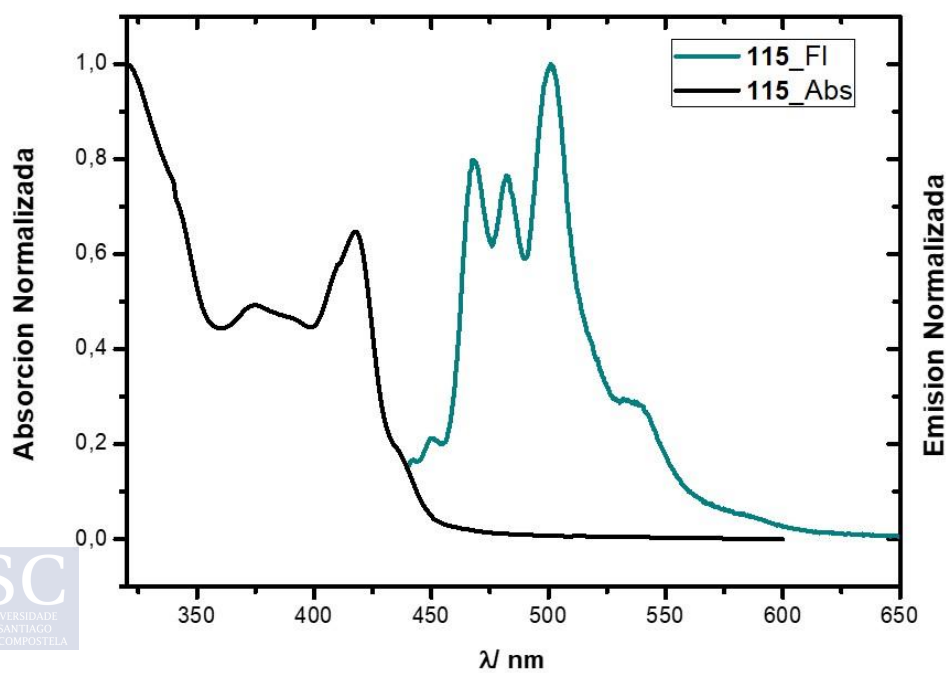


Figura 18. Absorción del compuesto **115**, $\lambda_{\text{max}} = 437$ nm (línea negra) a 90 °C. Emisión $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm (línea azul) a 75 °C. Medidas realizadas en 1,2,4-triclorobenceno.

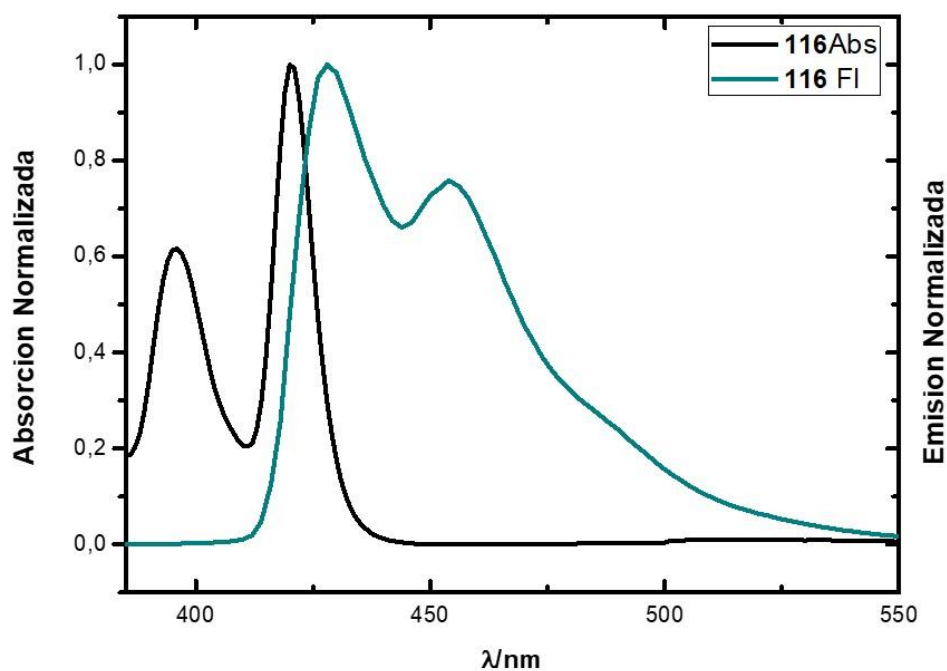


Figura 19. Absorción del compuesto **116**, $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm (línea negra). Emisión $\lambda_{\text{max}} = 428$ nm (línea azul). Medidas realizadas en CHCl_3 .

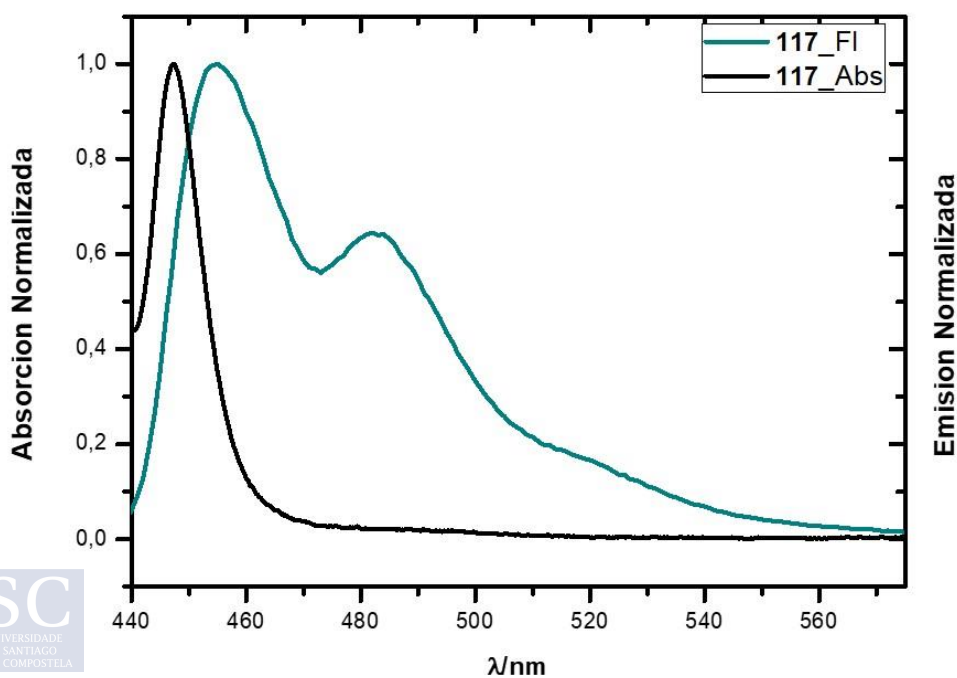


Figura 20. Absorción del compuesto **117**, $\lambda_{\text{max}} = 447$ nm (línea negra). Emisión $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm (línea azul). Medidas realizadas en CHCl_3 .

4. Detalles computacionales.

4.1. Métodos

Todos los cálculos se realizaron usando el paquete Gaussian 09.¹ Las geometrías se optimizaron al nivel de la teoría de la densidad funcional (DFT) usando la funcional B3LYP² y el conjunto de bases 6-311(d). Las frecuencias de vibración fueron calculadas al mismo nivel para comprobar que todas las estructuras corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial, no presentando ninguna frecuencia imaginaria. Las gráficas de los NICS_XY (NICS-XY scans)³ se calcularon con el paquete Aroma⁴ al nivel GIAO-B3LYP/6-311+G(d)⁵ y contienen solo la contribución π empleando el modelo σ -only⁶. Las energías de excitación vertical se calcularon a partir de las geometrías del estado fundamental usando el método de la teoría de la densidad funcional tiempo-dependiente (TD-DFT) al nivel de teoría b3lyp/6-311++G(d,p). Para computar la anisotropía de la densidad de las corrientes inducidas (ACID), los tensores de apantallamiento se calcularon con el método CSGT al mismo nivel de teoría. Las gráficas ACID (ACID plots) se prepararon con el programa ACID 3.0.4 proporcionado por el grupo de Herges.⁷ El vector del campo magnético fue establecido perpendicular al plano de la molécula. Todas las superficies se mostraron con un isovalor de 0.04 a.u.

4.2. Geometrías y energías calculadas

¹ Gaussian 09, Revision **D.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

² B3LYP: (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**, 5648; (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**, 785.

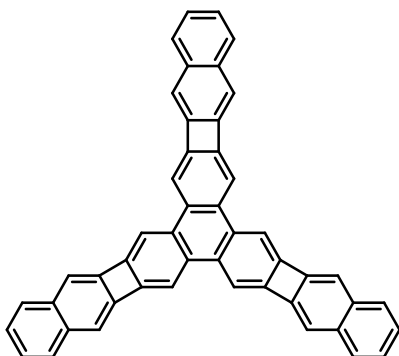
³ (a) Gershoni-Poranne, R.; Stanger, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, **20**, 5673. (b) Stanger, A. *J. Org. Chem.* **2006**, **71**, 883.

⁴ Rahalkar, A.; Stanger, A. http://schulich.technion.ac.il/Amnon_Stanger.htm

⁵ orbital atómico independiente de Gauge, ver: a) Dodds, J. L.; McWeeny, R.; Sadlej, A. J. *Mol. Phys.*, **1980**, **41**, 1419; b) Wolinski, K.; Hilton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**, 8251, y referencias incluidas.

⁶ Stanger, A. *J. Org. Chem.* **2010**, **75**, 2281.

⁷ (a) Herges, R.; Geuenich, D. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**, 3214; (b) Geuenich, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.* **2005**, **105**, 3758.

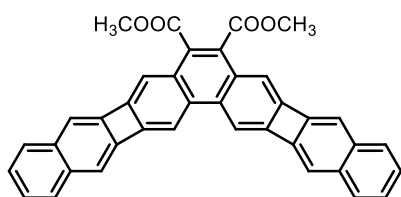


115

Zero-point correction= 0.551643 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.584483
 Thermal correction to Enthalpy= 0.585427
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.487288
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1843.284758
 Sum of electronic and thermal Energies= -1843.251918
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1843.250973
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1843.349112

C	0.70296400	9.96463200	0.00000000
C	1.39394300	8.77008500	0.00000000
C	0.71933900	7.52957400	0.00000000
C	-0.71933900	7.52957400	0.00000000
C	-1.39394300	8.77008500	0.00000000
C	-0.70296400	9.96463200	0.00000000
C	1.45179600	6.28890600	0.00000000
C	0.72312600	5.14560400	0.00000000
C	-0.72312600	5.14560400	0.00000000
C	-1.45179600	6.28890600	0.00000000
C	0.71355400	3.65134800	0.00000000
C	-0.71355400	3.65134800	0.00000000
C	1.43059400	2.49662700	0.00000000
C	0.71418100	1.25175400	0.00000000
C	-0.71418100	1.25175400	0.00000000
C	-1.43059400	2.49662700	0.00000000
C	-8.98110600	-4.37353200	0.00000000
C	-8.29208800	-3.17785200	0.00000000
C	-6.88047200	-3.14182100	0.00000000
C	-6.16113300	-4.38775300	0.00000000
C	-6.89814500	-5.59223300	0.00000000
C	-8.27814300	-5.59110100	0.00000000
C	-6.17225000	-1.88716100	0.00000000
C	-4.81778700	-1.94655700	0.00000000
C	-4.09466100	-3.19904800	0.00000000
C	-4.72045400	-4.40174500	0.00000000
C	-3.51893700	-1.20771800	0.00000000
C	-2.80538300	-2.44363000	0.00000000
C	-2.87743900	-0.00938300	0.00000000
C	-1.44114100	-0.00737800	0.00000000
C	-0.72696100	-1.24437600	0.00000000
C	-1.44684500	-2.48724400	0.00000000
C	8.27814300	-5.59110100	0.00000000
C	6.89814500	-5.59223300	0.00000000
C	6.16113300	-4.38775300	0.00000000
C	6.88047200	-3.14182100	0.00000000

C	8.29208800	-3.17785200	0.00000000
C	8.98110600	-4.37353200	0.00000000
C	4.72045400	-4.40174500	0.00000000
C	4.09466100	-3.19904800	0.00000000
C	4.81778700	-1.94655700	0.00000000
C	6.17225000	-1.88716100	0.00000000
C	2.80538300	-2.44363000	0.00000000
C	3.51893700	-1.20771800	0.00000000
C	1.44684500	-2.48724400	0.00000000
C	0.72696100	-1.24437600	0.00000000
C	1.44114100	-0.00737800	0.00000000
C	2.87743900	-0.00938300	0.00000000
H	1.24432300	10.90515800	0.00000000
H	2.48021100	8.77161100	0.00000000
H	-2.48021100	8.77161100	0.00000000
H	-1.24432300	10.90515800	0.00000000
H	2.53721000	6.30964200	0.00000000
H	-2.53721000	6.30964200	0.00000000
H	2.51054300	2.51770300	0.00000000
H	-2.51054300	2.51770300	0.00000000
H	-10.06630500	-4.37496400	0.00000000
H	-8.83654400	-2.23788000	0.00000000
H	-6.35633300	-6.53373100	0.00000000
H	-8.82198200	-6.53019400	0.00000000
H	-6.73291500	-0.95753300	0.00000000
H	-4.19570500	-5.35210900	0.00000000
H	-3.43566600	0.91534200	0.00000000
H	-0.92512300	-3.43304600	0.00000000
H	8.82198200	-6.53019400	0.00000000
H	6.35633300	-6.53373100	0.00000000
H	8.83654400	-2.23788000	0.00000000
H	10.06630500	-4.37496400	0.00000000
H	4.19570500	-5.35210900	0.00000000
H	6.73291500	-0.95753300	0.00000000
H	0.92512300	-3.43304600	0.00000000
H	3.43566600	0.91534200	0.00000000



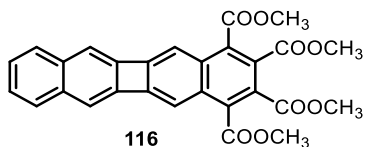
117

Zero-point correction= 0.486443 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.518845
 Thermal correction to Enthalpy= 0.519789
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.421922
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1762.030233
 Sum of electronic and thermal Energies= -1761.997832
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1761.996888
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1762.094754

C	0.02343300	2.81083600	-1.13479100
---	------------	------------	-------------

C	-0.00081100	3.51850400	0.11015900
C	0.02225500	1.45466500	-1.19855900
C	0.00000100	0.72214300	0.03898600
C	-0.01773300	1.43715300	1.28286600
C	-0.02044300	2.87695600	1.30561000
C	-0.00763900	0.69045600	2.50594100
C	0.00763900	-0.69045600	2.50594100
C	0.00081100	-3.51850400	0.11015900
C	-0.02343300	-2.81083600	-1.13479100
C	0.02044300	-2.87695600	1.30561000
C	0.01773300	-1.43715300	1.28286600
C	-0.00000100	-0.72214300	0.03898600
C	-0.02225500	-1.45466500	-1.19855900
C	0.03491500	4.10578800	-1.87842900
C	0.00820600	4.81977800	-0.62258100
C	-0.00820600	-4.81977800	-0.62258100
C	-0.03491500	-4.10578800	-1.87842900
C	0.05555200	4.73923600	-3.07782500
C	0.04995400	6.17845800	-3.05440600
C	0.02273300	6.88968600	-1.80350700
C	0.00081100	6.17437900	-0.55441500
C	-0.00081100	-6.17437900	-0.55441500
C	-0.02273300	-6.88968600	-1.80350700
C	-0.04995400	-6.17845800	-3.05440600
C	-0.05555200	-4.73923600	-3.07782500
C	-0.01781500	-8.30205400	-1.83065700
C	-0.03840900	-8.99814800	-3.02140900
C	-0.06500100	-8.30297200	-4.24393200
C	-0.07053500	-6.92363500	-4.25442900
C	0.07053500	6.92363500	-4.25442900
C	0.06500100	8.30297200	-4.24393200
C	0.03840900	8.99814800	-3.02140900
C	0.01781500	8.30205400	-1.83065700
H	0.04490300	0.94093200	-2.14883200
H	-0.06610100	3.40144900	2.24830700
H	0.06610100	-3.40144900	2.24830700
H	-0.04490300	-0.94093200	-2.14883200
H	0.07528200	4.22013300	-4.03108400
H	-0.02114500	6.72764000	0.37921700
H	0.02114500	-6.72764000	0.37921700
H	-0.07528200	-4.22013300	-4.03108400
H	0.00315900	-8.84035700	-0.88747400
H	-0.03391300	-10.08331100	-3.01610100
H	-0.08113900	-8.85328100	-5.17909600
H	-0.09110000	-6.38807900	-5.19924500
H	0.09110000	6.38807900	-5.19924500
H	0.08113900	8.85328100	-5.17909600
H	0.03391300	10.08331100	-3.01610100
H	-0.00315900	8.84035700	-0.88747400
C	-0.03090000	-1.43886400	3.81033200
O	0.70270000	-2.34136300	4.12856700
O	-1.04369600	-1.00069100	4.58828300
C	0.03090000	1.43886400	3.81033200
O	-0.70270000	2.34136300	4.12856700
O	1.04369600	1.00069100	4.58828300
C	1.15508800	1.63058100	5.87537500

H	1.99746300	1.14534400	6.36219900
H	0.23926900	1.48876500	6.45033600
H	1.34037400	2.69901400	5.76100700
C	-1.15508800	-1.63058100	5.87537500
H	-1.99746300	-1.14534400	6.36219900
H	-0.23926900	-1.48876500	6.45033600
H	-1.34037400	-2.69901400	5.76100700



Zero-point correction= 0.420467 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.453026

Thermal correction to Enthalpy= 0.453970

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.354132

Sum of electronic and zero-point Energies= -1680.772984

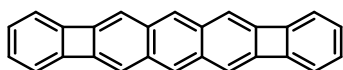
Sum of electronic and thermal Energies= -1680.740425

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1680.739481

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1680.839319

C	-2.69658800	-0.70538400	-0.04707700
C	-1.49527800	-1.39963500	-0.06407500
C	-0.25186500	-0.71991900	-0.02090400
C	-0.25186700	0.71989100	0.02076800
C	-1.49527900	1.39960700	0.06394800
C	-2.69658300	0.70535500	0.04708500
C	0.99153200	-1.44869800	-0.04461500
C	2.13380900	-0.72019800	-0.02267200
C	2.13380500	0.72019500	0.02252400
C	0.99151900	1.44868100	0.04448600
C	3.62562600	-0.72137500	-0.02208900
C	3.62562100	0.72137600	0.02204200
C	4.76994100	-1.45104000	-0.04434300
C	6.00775200	-0.71956500	-0.02198600
C	6.00774500	0.71959400	0.02216300
C	4.76992400	1.45105600	0.04441100
C	7.24939400	-1.39448300	-0.04257800
C	8.44214500	-0.70333700	-0.02139200
C	8.44213700	0.70338400	0.02179300
C	7.24938000	1.39452000	0.04286900
H	0.98490400	2.53030100	0.06273700
H	4.78926100	-2.53577100	-0.07762600
H	4.78922500	2.53578700	0.07770600
H	7.25099500	-2.48008200	-0.07571100
H	9.38308200	-1.24354800	-0.03793400
H	9.38306900	1.24360200	0.03842300
H	7.25096900	2.48012000	0.07600200
H	0.98491200	-2.53031800	-0.06279100
C	-3.97302000	-1.49069600	-0.14812300
O	-4.20710900	-2.49186900	0.48082500
O	-4.80306800	-0.96430500	-1.06464700
C	-3.97299300	1.49068300	0.14834900
O	-4.20726300	2.49176300	-0.48067500
O	-4.80276400	0.96443100	1.06520800
C	-1.52720500	2.89844900	0.24418800

O	-1.86928800	3.44308200	1.26181200
O	-1.10917700	3.54067700	-0.85812600
C	-1.52725300	-2.89844900	-0.24454500
O	-1.86951600	-3.44285900	-1.26223000
O	-1.10904500	-3.54091400	0.85755400
C	-1.19219900	4.97758300	-0.80474300
H	-0.58557100	5.36820600	0.01298700
H	-0.81663800	5.32306600	-1.76459200
H	-2.22896800	5.28241300	-0.66353800
C	-6.05063000	1.65694200	1.24100700
H	-6.61876900	1.65734200	0.30998700
H	-6.57875700	1.10765400	2.01638500
H	-5.86945600	2.68575300	1.55192100
C	-6.05101000	-1.65674300	-1.24013300
H	-6.61882800	-1.65728400	-0.30891500
H	-6.57939400	-1.10730900	-2.01523300
H	-5.86998100	-2.68550800	-1.55128500
C	-1.19210700	-4.97781200	0.80387300
H	-0.58564500	-5.36826500	-0.01406000
H	-0.81636800	-5.32350700	1.76357700
H	-2.22891000	-5.28258300	0.66280400

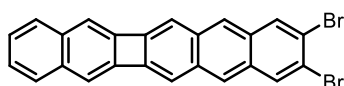


110

Zero-point correction= 0.308004 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.325551
 Thermal correction to Enthalpy= 0.326495
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.263690
 Sum of electronic and zero-point Energies= -998.999918
 Sum of electronic and thermal Energies= -998.982372
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -998.981427
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -999.044232

C	0.00000000	3.61349700	0.72605200
C	0.00000000	3.61349700	-0.72605200
C	0.00000000	2.47570000	-1.45452900
C	0.00000000	1.22771400	-0.72208200
C	0.00000000	1.22771400	0.72208200
C	0.00000000	2.47570000	1.45452900
C	0.00000000	0.00000000	-1.39002700
C	0.00000000	-1.22771400	-0.72208200
C	0.00000000	-1.22771400	0.72208200
C	0.00000000	0.00000000	1.39002700
C	0.00000000	-2.47570000	-1.45452900
C	0.00000000	-3.61349700	-0.72605200
C	0.00000000	-3.61349700	0.72605200
C	0.00000000	-2.47570000	1.45452900
C	0.00000000	-5.10909000	-0.71085100
C	0.00000000	-5.10909000	0.71085100
C	0.00000000	5.10909000	0.71085100
C	0.00000000	5.10909000	-0.71085100
C	0.00000000	-6.27531000	-1.44342500
C	0.00000000	-7.47239100	-0.69691200
C	0.00000000	-7.47239100	0.69691200

C	0.00000000	-6.27531000	1.44342500
C	0.00000000	6.27531000	1.44342500
C	0.00000000	7.47239100	0.69691200
C	0.00000000	7.47239100	-0.69691200
C	0.00000000	6.27531000	-1.44342500
H	0.00000000	2.45552100	-2.54001600
H	0.00000000	2.45552100	2.54001600
H	0.00000000	0.00000000	-2.47719700
H	0.00000000	0.00000000	2.47719700
H	0.00000000	-2.45552100	-2.54001600
H	0.00000000	-2.45552100	2.54001600
H	0.00000000	-6.29619100	-2.52799200
H	0.00000000	-8.42239300	-1.22178500
H	0.00000000	-8.42239300	1.22178500
H	0.00000000	-6.29619100	2.52799200
H	0.00000000	6.29619100	2.52799200
H	0.00000000	8.42239300	1.22178500
H	0.00000000	8.42239300	-1.22178500
H	0.00000000	6.29619100	-2.52799200



105b

Zero-point correction= 0.276753 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.296080

Thermal correction to Enthalpy= 0.297024

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.227622

Sum of electronic and zero-point Energies= -6069.955605

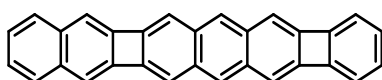
Sum of electronic and thermal Energies= -6069.936277

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -6069.935333

Sum of electronic and thermal Free Energies= -6070.004736

C	0.00000000	0.70415500	9.33650200
C	0.00000000	1.39542000	8.14451000
C	0.00000000	0.72033400	6.90166700
C	0.00000000	-0.72033400	6.90166700
C	0.00000000	-1.39542000	8.14451000
C	0.00000000	-0.70415500	9.33650200
C	0.00000000	1.45125600	5.66553800
C	0.00000000	0.72169300	4.51880900
C	0.00000000	-0.72169300	4.51880900
C	0.00000000	-1.45125600	5.66553800
C	0.00000000	0.72770600	3.03009200
C	0.00000000	-0.72770600	3.03009200
C	0.00000000	1.45768200	1.89264300
C	0.00000000	0.72770700	0.64374600
C	0.00000000	-0.72770700	0.64374600
C	0.00000000	-1.45768200	1.89264300
C	0.00000000	1.39882700	-0.57502700
C	0.00000000	0.71670400	-1.80286900
C	0.00000000	-0.71670400	-1.80286900
C	0.00000000	-1.39882700	-0.57502700
C	0.00000000	1.39915500	-3.04960000
C	0.00000000	0.71362700	-4.23590000
C	0.00000000	-0.71362700	-4.23590000

C	0.00000000	-1.39915500	-3.04960000
H	0.00000000	1.24437200	10.27761300
H	0.00000000	2.48155600	8.14607500
H	0.00000000	-2.48155600	8.14607500
H	0.00000000	-1.24437200	10.27761300
H	0.00000000	2.53657500	5.68520900
H	0.00000000	-2.53657500	5.68520900
H	0.00000000	2.54291300	1.87374100
H	0.00000000	-2.54291300	1.87374100
H	0.00000000	2.48534300	-0.57823100
H	0.00000000	-2.48534300	-0.57823100
H	0.00000000	2.48302000	-3.05693800
H	0.00000000	-2.48302000	-3.05693800
Br	0.00000000	-1.71550200	-5.86194700
Br	0.00000000	1.71550200	-5.86194700



111

Zero-point correction= 0.354767 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.374962

Thermal correction to Enthalpy= 0.375907

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.306526

Sum of electronic and zero-point Energies= -1152.630616

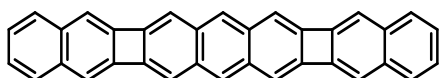
Sum of electronic and thermal Energies= -1152.610420

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1152.609476

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1152.678857

C	0.00000000	0.70366000	-8.66849600
C	0.00000000	1.39458300	-7.47527400
C	0.00000000	0.71989300	-6.23315600
C	0.00000000	-0.71989300	-6.23315600
C	0.00000000	-1.39458300	-7.47527400
C	0.00000000	-0.70366000	-8.66849600
C	0.00000000	1.45102500	-4.99501100
C	0.00000000	0.72215700	-3.84915500
C	0.00000000	-0.72215700	-3.84915500
C	0.00000000	-1.45102500	-4.99501100
C	0.00000000	0.72471500	-2.35877300
C	0.00000000	-0.72471500	-2.35877300
C	0.00000000	1.45394400	-1.21678100
C	0.00000000	0.72281600	0.02602800
C	0.00000000	-0.72281600	0.02602800
C	0.00000000	-1.45394400	-1.21678100
C	0.00000000	1.39092700	1.25685000
C	0.00000000	0.72325500	2.48179300
C	0.00000000	-0.72325500	2.48179300
C	0.00000000	-1.39092700	1.25685000
C	0.00000000	1.45553600	3.73101900
C	0.00000000	0.72678400	4.86781200
C	0.00000000	-0.72678400	4.86781200
C	0.00000000	-1.45553600	3.73101900
C	0.00000000	0.71083500	6.36258700
C	0.00000000	-0.71083500	6.36258700
C	0.00000000	1.44361900	7.52908200
C	0.00000000	0.69711100	8.72561400

C	0.00000000	-0.69711100	8.72561400
C	0.00000000	-1.44361900	7.52908200
H	0.00000000	1.24451300	-9.60935000
H	0.00000000	2.48083700	-7.47663400
H	0.00000000	-2.48083700	-7.47663400
H	0.00000000	-1.24451300	-9.60935000
H	0.00000000	2.53643000	-5.01496200
H	0.00000000	-2.53643000	-5.01496200
H	0.00000000	2.53935400	-1.19712400
H	0.00000000	-2.53935400	-1.19712400
H	0.00000000	2.47801200	1.25664200
H	0.00000000	-2.47801200	1.25664200
H	0.00000000	2.54095100	3.71100300
H	0.00000000	-2.54095100	3.71100300
H	0.00000000	-2.52814700	7.54984200
H	0.00000000	2.52814700	7.54984200
H	0.00000000	-1.22172100	9.67574300
H	0.00000000	1.22172100	9.67574300



106a

Zero-point correction= 0.401326 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.424212

Thermal correction to Enthalpy= 0.425157

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.350348

Sum of electronic and zero-point Energies= -1306.261251

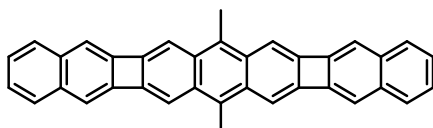
Sum of electronic and thermal Energies= -1306.238365

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1306.237421

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1306.312230

C	0.00000000	9.92209500	0.70377600
C	0.00000000	8.72914800	1.39475200
C	0.00000000	7.48682700	0.72000100
C	0.00000000	7.48682700	-0.72000100
C	0.00000000	8.72914800	-1.39475200
C	0.00000000	9.92209500	-0.70377600
C	0.00000000	6.24916100	1.45105800
C	0.00000000	5.10302600	0.72207900
C	0.00000000	5.10302600	-0.72207900
C	0.00000000	6.24916100	-1.45105800
C	0.00000000	3.61312200	0.72551200
C	0.00000000	3.61312200	-0.72551200
C	0.00000000	2.47221900	1.45487800
C	0.00000000	1.22801300	0.72387500
C	0.00000000	1.22801300	-0.72387500
C	0.00000000	2.47221900	-1.45487800
C	0.00000000	0.00000000	1.39176000
C	0.00000000	-1.22801300	0.72387500
C	0.00000000	-1.22801300	-0.72387500
C	0.00000000	0.00000000	-1.39176000
C	0.00000000	-2.47221900	1.45487800
C	0.00000000	-3.61312200	0.72551200
C	0.00000000	-3.61312200	-0.72551200
C	0.00000000	-2.47221900	-1.45487800

C	0.00000000	-5.10302600	0.72207900
C	0.00000000	-5.10302600	-0.72207900
C	0.00000000	-6.24916100	1.45105800
C	0.00000000	-7.48682700	0.72000100
C	0.00000000	-7.48682700	-0.72000100
C	0.00000000	-6.24916100	-1.45105800
H	0.00000000	10.86301000	1.24448900
H	0.00000000	8.73053400	2.48098300
H	0.00000000	8.73053400	-2.48098300
H	0.00000000	10.86301000	-1.24448900
H	0.00000000	6.26907400	2.53644600
H	0.00000000	6.26907400	-2.53644600
H	0.00000000	2.45268000	2.54025800
H	0.00000000	2.45268000	-2.54025800
H	0.00000000	0.00000000	2.47877500
H	0.00000000	0.00000000	-2.47877500
H	0.00000000	-2.45268000	2.54025800
H	0.00000000	-2.45268000	-2.54025800
H	0.00000000	-6.26907400	-2.53644600
H	0.00000000	-6.26907400	2.53644600
C	0.00000000	-8.72914800	1.39475200
C	0.00000000	-9.92209500	0.70377600
H	0.00000000	-8.73053400	2.48098300
H	0.00000000	-10.86301000	1.24448900
C	0.00000000	-8.72914800	-1.39475200
C	0.00000000	-9.92209500	-0.70377600
H	0.00000000	-8.73053400	-2.48098300
H	0.00000000	-10.86301000	-1.24448900



106b

Zero-point correction= 0.456780 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.483439

Thermal correction to Enthalpy= 0.484383

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.398516

Sum of electronic and zero-point Energies= -1384.839455

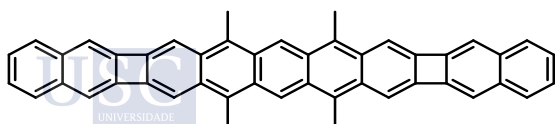
Sum of electronic and thermal Energies= -1384.812795

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1384.811851

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1384.897719

C	9.90450500	-0.70376700	-0.41929500
C	8.71590600	-1.39461500	-0.31543500
C	7.47830300	-0.71999200	-0.20745600
C	7.47830300	0.71997900	-0.20749800
C	8.71590700	1.39459500	-0.31551600
C	9.90450500	0.70374100	-0.41933700
C	6.24512400	-1.45120400	-0.10017000
C	5.10343300	-0.72250100	0.00083200
C	5.10343300	0.72250100	0.00079000
C	6.24512400	1.45119800	-0.10025500
C	3.61819600	-0.72112200	0.12915800
C	3.61819600	0.72113000	0.12911500
C	2.47732100	-1.44375700	0.20609700

C	1.22189400	-0.72650300	0.29266200
C	1.22189400	0.72651800	0.29261900
C	2.47732100	1.44376900	0.20601100
C	-0.00005400	-1.42839700	0.35870900
C	-1.22198100	-0.72650000	0.29229500
C	-1.22198100	0.72652000	0.29225000
C	-0.00005300	1.42841800	0.35862200
C	-2.47738100	-1.44375700	0.20535500
C	-3.61823300	-0.72112200	0.12807200
C	-3.61823300	0.72113000	0.12802600
C	-2.47738100	1.44377000	0.20526300
C	-5.10343200	-0.72250100	-0.00069700
C	-5.10343100	0.72250100	-0.00074300
C	-6.24509300	-1.45120400	-0.10203600
C	-7.47824000	-0.71999100	-0.20969100
C	-7.47824000	0.71997900	-0.20973800
C	-6.24509200	1.45119800	-0.10213000
H	10.8418080	-1.24456600	-0.50122100
H	8.71740600	-2.48087900	-0.31555200
H	8.71740700	2.48086000	-0.31569700
H	10.8418080	1.24453500	-0.50129400
H	6.26527200	-2.53665700	-0.10325900
H	6.26527300	2.53665000	-0.10340700
H	2.48694700	-2.52443200	0.17090300
H	2.48694500	2.52444200	0.17075400
H	-2.48699400	-2.52443200	0.17016300
H	-2.48699600	2.52444200	0.17000100
H	-6.26524000	2.53665000	-0.10529200
H	-6.26524100	-2.53665700	-0.10512700
C	-8.71581100	-1.39461400	-0.31803600
C	-9.90437900	-0.70376700	-0.42225200
H	-8.71731200	-2.48087900	-0.31815000
H	-10.84165800	-1.24456600	-0.50445400
C	-8.71581100	1.39459600	-0.31812600
C	-9.90437900	0.70374200	-0.42229700
H	-8.71731100	2.48086000	-0.31831100
H	-10.8416570	1.24453600	-0.50453500
C	-0.00007100	2.93927200	0.47629000
H	0.00007300	3.43237000	-0.50303800
H	-0.86932100	3.30213700	1.02296900
H	0.86901700	3.30213800	1.02322600
C	-0.00008000	-2.93924300	0.47646900
H	0.86902600	-3.30208600	1.02339000
H	-0.86931200	-3.30206500	1.02320700
H	0.00001600	-3.43240100	-0.50282900



112

Zero-point correction= 0.605601 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.641187

Thermal correction to Enthalpy= 0.642132

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.536713

Sum of electronic and zero-point Energies= -1770.660872

Sum of electronic and thermal Energies= -1770.625285
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1770.624341
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1770.729759

C	0.07605799	-6.08572194	0.72569294
C	0.07605799	-6.08572194	-0.72569294
C	0.09315102	-4.94903494	1.44800395
C	0.11602699	-3.67710594	0.73864296
H	0.06736107	-4.96935095	2.52813195
C	0.11602699	-3.67710594	-0.73864296
C	0.09315102	-4.94903494	-1.44800395
H	0.06736107	-4.96935095	-2.52813195
C	0.13018702	-2.47099994	1.43842497
C	0.06854499	-1.23455594	0.72122198
C	0.06854499	-1.23455594	-0.72122198
C	0.13018702	-2.47099994	-1.43842497
C	0.00000000	-0.00000000	1.38273799
C	-0.06854499	1.23455594	0.72122198
H	0.00000000	-0.00000000	2.46127399
C	-0.06854499	1.23455594	-0.72122198
C	0.00000000	-0.00000000	-1.38273799
H	0.00000000	-0.00000000	-2.46127399
C	-0.13018702	2.47099994	1.43842497
C	-0.11602699	3.67710594	0.73864296
C	-0.11602699	3.67710594	-0.73864296
C	-0.13018702	2.47099994	-1.43842497
C	-0.09315102	4.94903494	1.44800395
C	-0.07605799	6.08572194	0.72569294
H	-0.06736107	4.96935095	2.52813195
C	-0.07605799	6.08572194	-0.72569294
C	-0.09315102	4.94903494	-1.44800395
H	-0.06736107	4.96935095	-2.52813195
C	0.03356198	-7.57252594	0.72233393
C	0.03356198	-7.57252594	-0.72233393
C	-0.03356198	7.57252594	0.72233393
C	-0.03356198	7.57252594	-0.72233393
C	-0.00032996	8.72057406	1.45114306
C	0.03426201	9.95524406	0.72060407
H	0.00070409	8.74083105	2.53659006
C	0.03426201	9.95524406	-0.72060407
C	-0.00032996	8.72057406	-1.45114306
H	0.00070409	8.74083105	-2.53659006
C	0.06885304	11.19856606	1.39526908
C	0.10204901	12.38990306	0.70444809
H	0.06881309	11.19998605	2.48150708
C	0.10204901	12.38990306	-0.70444809
H	0.12836403	13.33075406	1.24466009
C	0.06885304	11.19856606	-1.39526908
H	0.12836403	13.33075406	-1.24466009
H	0.06881309	11.19998605	-2.48150708
C	0.00032996	-8.72057406	1.45114306
C	-0.03426201	-9.95524406	0.72060407
H	-0.00070409	-8.74083105	2.53659006
C	-0.03426201	-9.95524406	-0.72060407
C	0.00032996	-8.72057406	-1.45114306
H	-0.00070409	-8.74083105	-2.53659006
C	-0.06885304	-11.19856606	1.39526908

C	-0.10204901	-12.38990306	0.70444809
H	-0.06881309	-11.19998605	2.48150708
C	-0.10204901	-12.38990306	-0.70444809
H	-0.12836403	-13.33075406	1.24466009
C	-0.06885304	-11.19856606	-1.39526908
H	-0.12836403	-13.33075406	-1.24466009
H	-0.06881309	-11.19998605	-2.48150708
C	0.19517309	-2.40883295	2.94820597
H	0.97335811	-1.71439696	3.27578394
H	-0.74919489	-2.05773096	3.37930701
H	0.42429311	-3.36453796	3.41005595
C	-0.19517309	2.40883295	2.94820597
H	-0.97335811	1.71439696	3.27578394
H	0.74919489	2.05773096	3.37930701
H	-0.42429311	3.36453796	3.41005595
C	0.19517309	-2.40883295	-2.94820597
H	-0.74919489	-2.05773096	-3.37930701
H	0.97335811	-1.71439696	-3.27578394
H	0.42429311	-3.36453796	-3.41005595
C	-0.19517309	2.40883295	-2.94820597
H	0.74919489	2.05773096	-3.37930701
H	-0.97335811	1.71439696	-3.27578394
H	-0.42429311	3.36453796	-3.41005595

4.3. Resumen de los datos ópticos y de los cálculos TDDFT.

Compuesto	I_{\max} [nm]	I_{onset} [nm]	$E_{\text{gap (opt)}}^a$ [eV]	$E_{\text{gap,(calc)}}^b$ [eV]	Oscillator strength ^b	$E_{\text{gap,(calc)}}^c$ [eV]	Oscillator strength ^c
104	459	465	2.67	2.81	0.20	2.67	0.17
117	448	455	2.73	2.90	0.05	2.75	0.04
116	421	427	2.90	3.22	0.14	3.09	0.11
110	451	460	2.70	2.95	0.17	2.82	0.15
111				2.87	0.33	2.73	0.28
				2.93	0.01	2.77	
105b	440	445	2.79	(3.05) ^d	(0.22) ^d	(2.92) ^d	0.01 (0.19) ^d
106a				2.81	0.53	2.67	0.47
				2.70	0.02	2.54	
106b	479	490	2.53	(2.76) ^d	(0.45) ^d	(2.63) ^d	0.01 (0.40) ^d
112	780	790	1.57	1.87	0.03	1.74	0.02
				2.82	0.00	2.67	
115	437	455	2.73	(3.03) ^e	(0.24) ^e	(2.83) ^e	0.00 (0.04) ^e

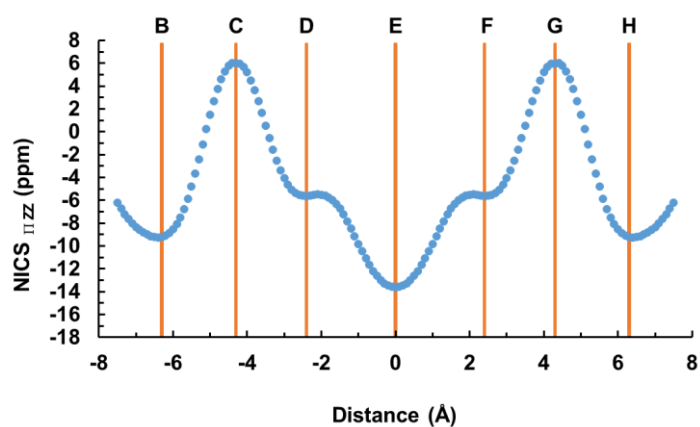
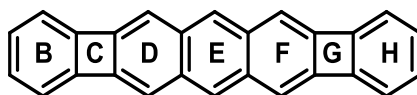
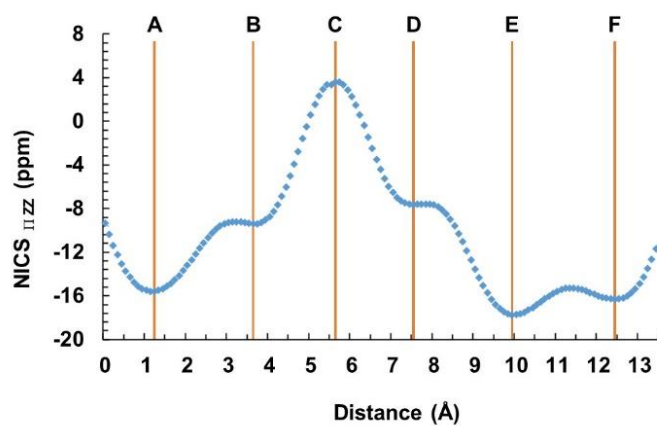
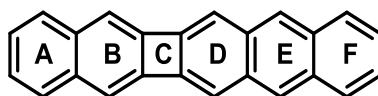
^aGap óptico calculado a partir de I_{onset} . ^bCalculado mediante TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

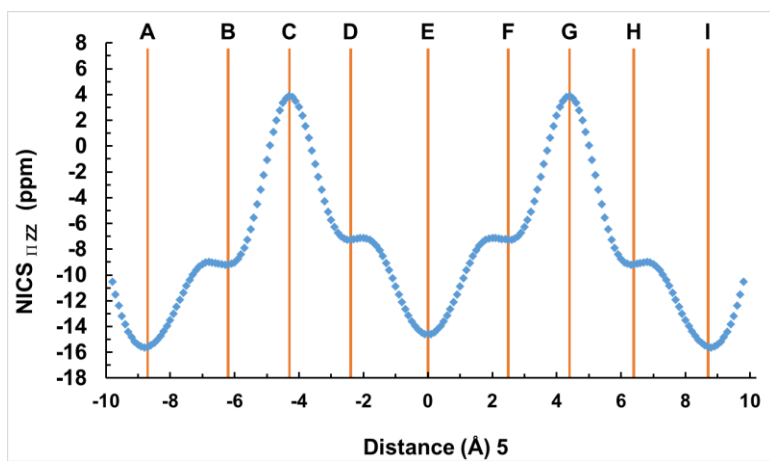
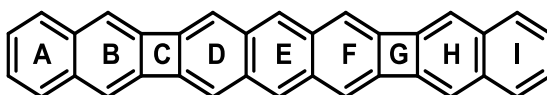
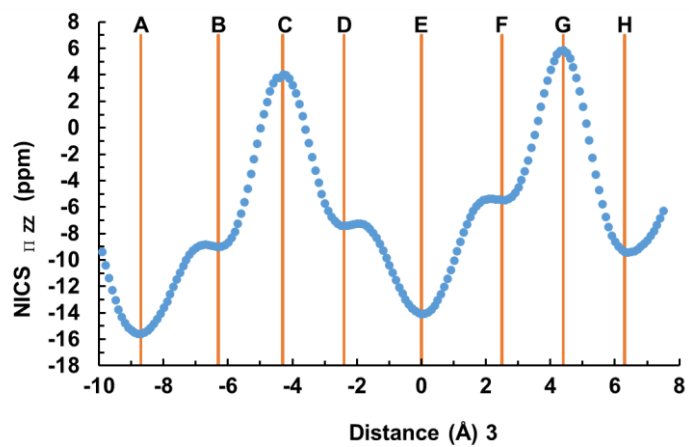
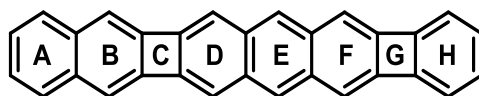
^cCalculado mediante TDDFT/O3LYP/6-311+G(d,p). ^dLa segunda energía de excitación se

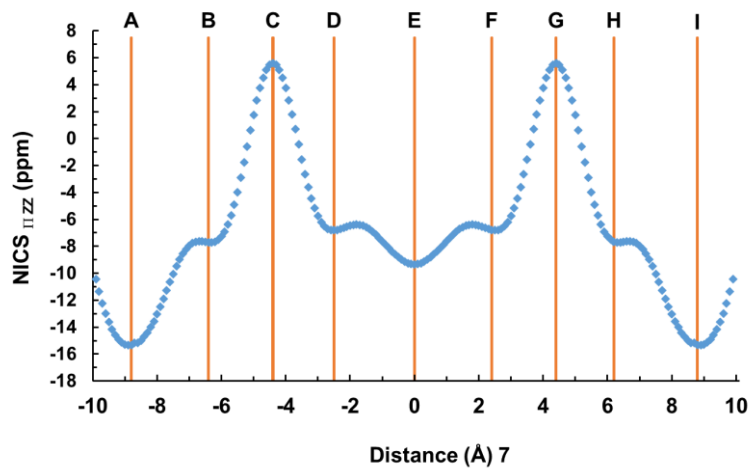
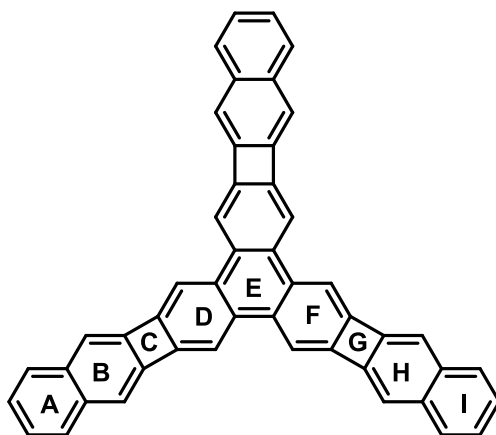
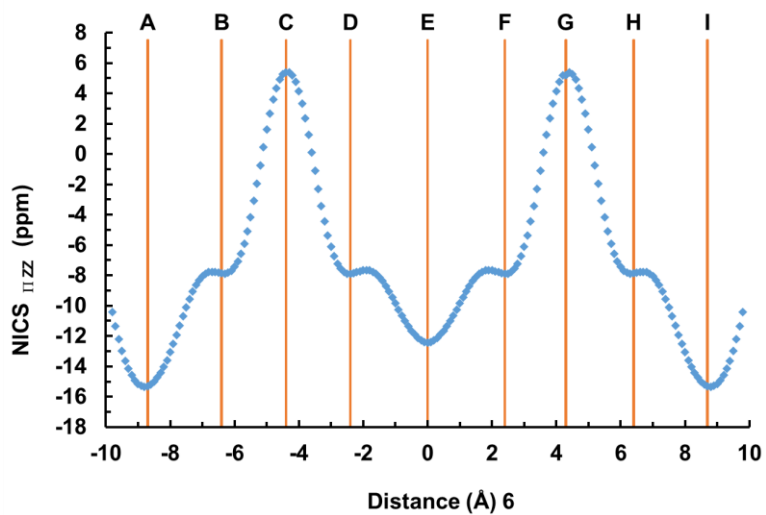
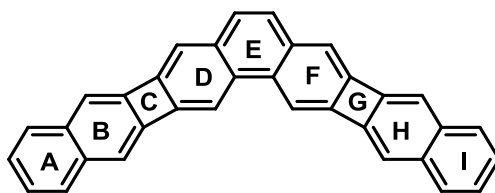
muestra entre paréntesis cuando se encuentra muy cerca de la primera energía de excitación y

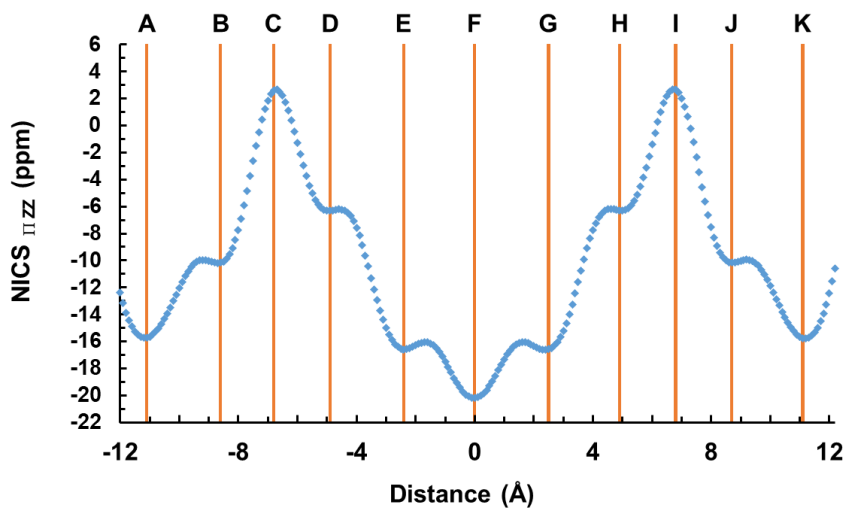
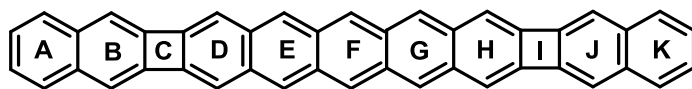
tiene mayor fuerza de oscilación. ^eTercera energía de excitación en paréntesis.

4.4. N NICS-XY scan calculados usando el método π -only en el nivel de teoría de GIAO-B3LYP/6-311+G*.









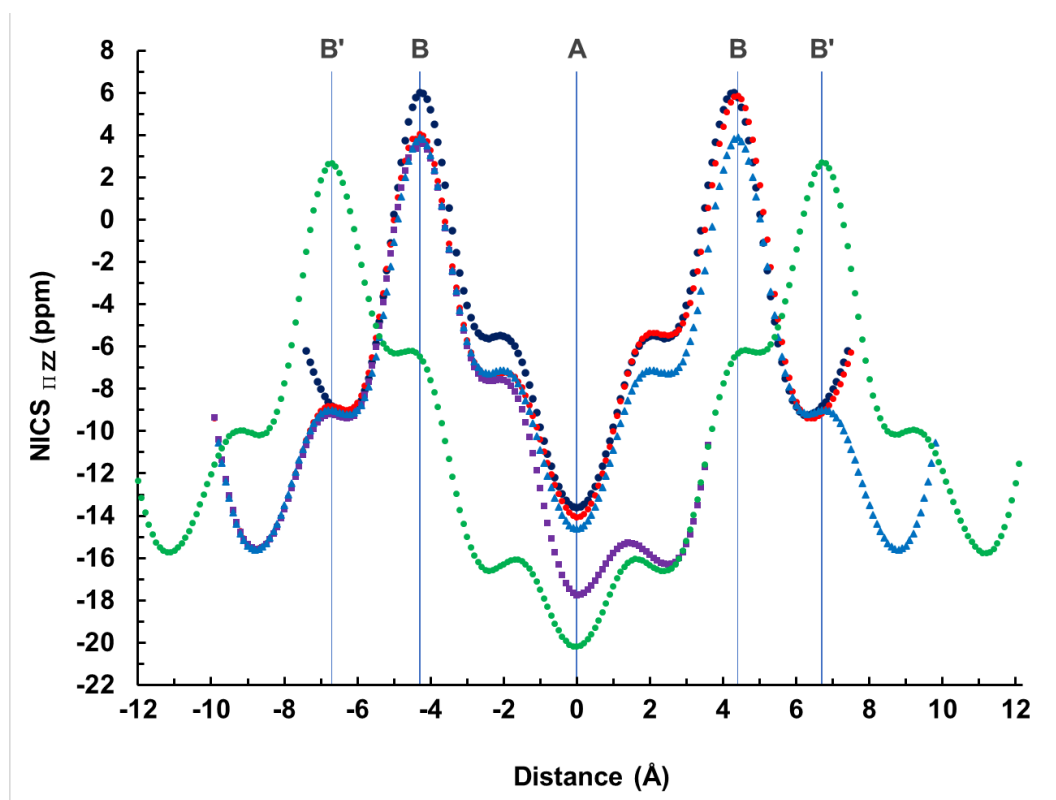
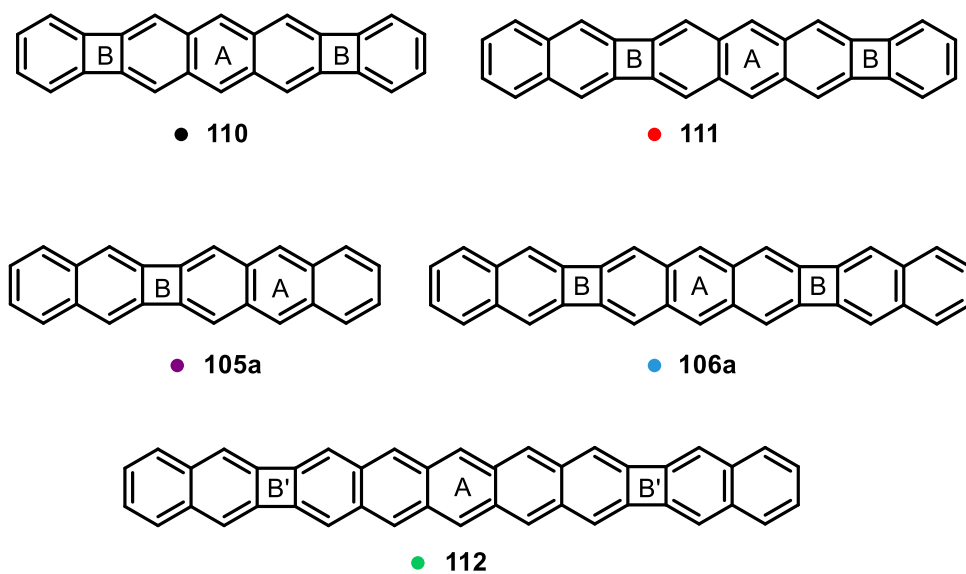


Figura 21. NICS-XY scans en B3LYP/6-311+G(d,p) para los compuestos **105a** (violeta), **106a** (azul), **110** (negro), **111** (rojo) y **112** (verde).

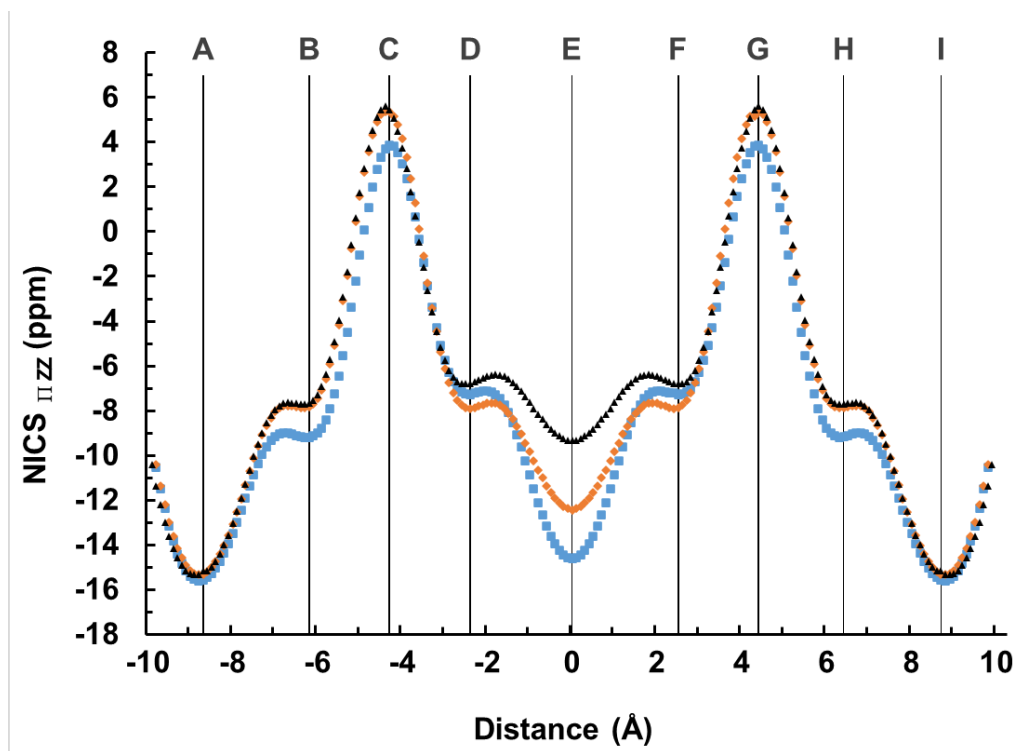
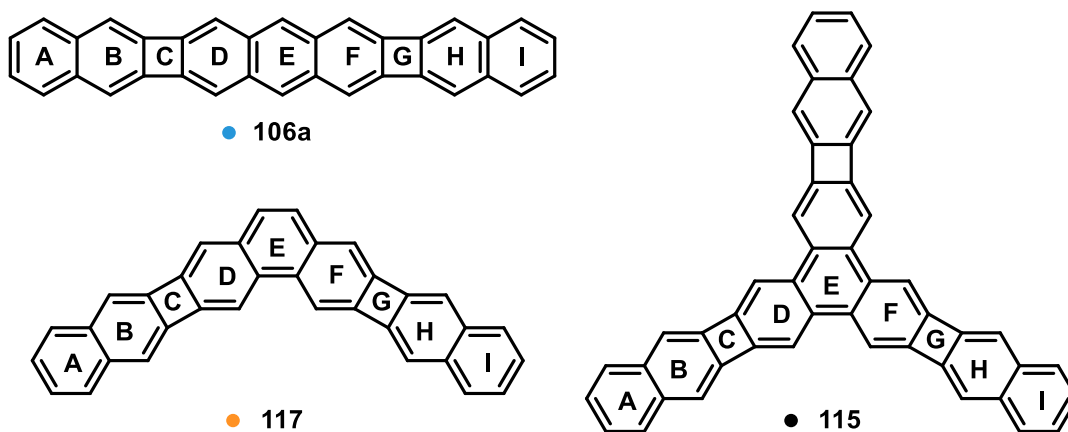


Figura 22. NICS-XY scans en B3LYP/6-311+G(d,p) para los compuestos **106a** (azul), **115** (negro) y **117** (naranja).

4.5. ACID plots

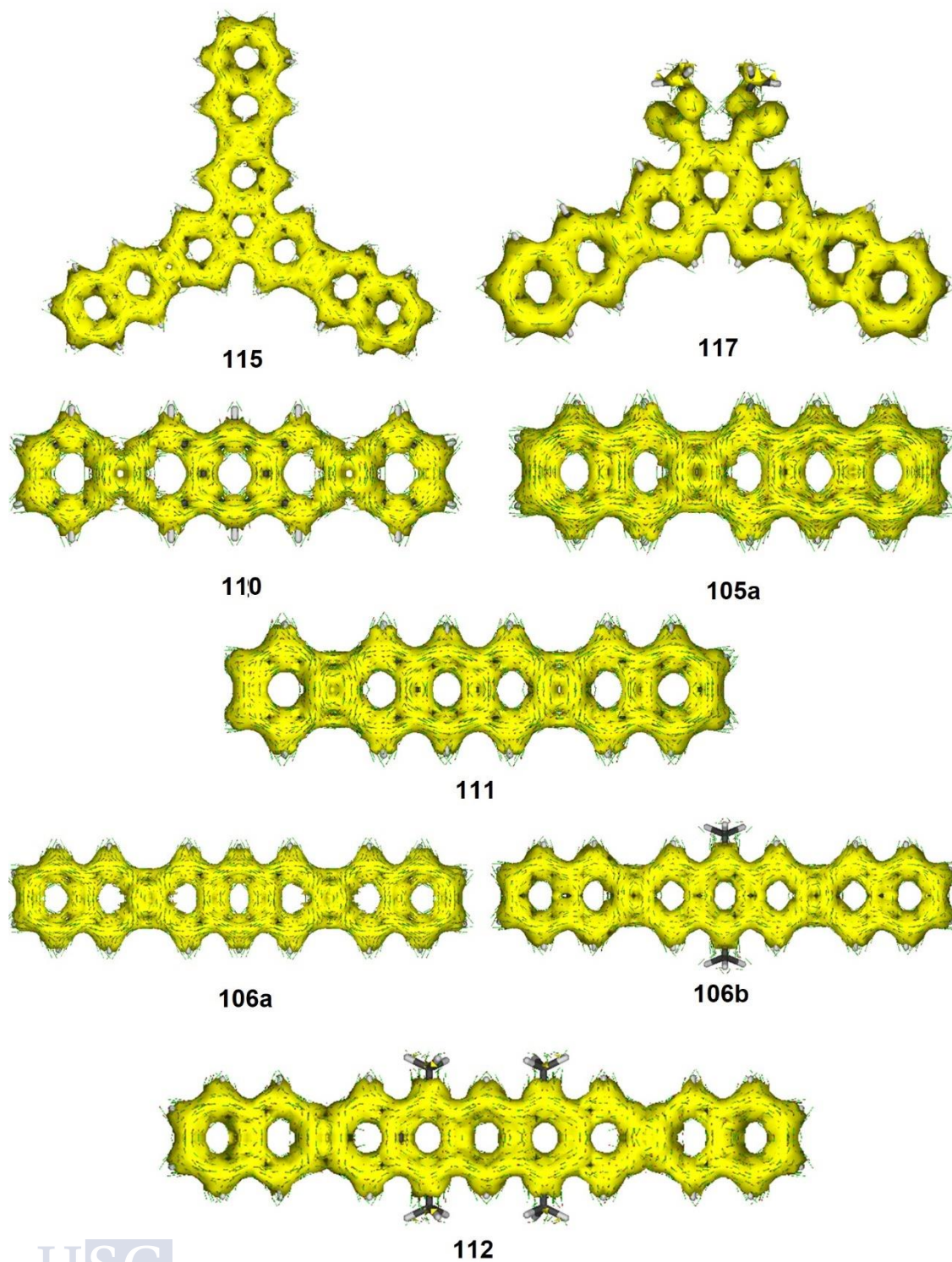



Figura 23. ACID plots de 105a, 106a, 106b, 110, 111, 112, 115 y 117 (isovalue 0.04 a.u.).

5. Permisos de reproducción.

Figura 6b, ref. 31a (Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110)



The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy
Author: Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, et al.
Publication: Science
Publisher: The American Association for the Advancement of Science
Date: Aug 28, 2009
Copyright © 2009, The American Association for the Advancement of Science

Permissions Request

AAAS may not control the rights to the image you wish to use. Please submit your request directly to the publisher by following the guidelines at <https://www.science.org/content/page/reprints-and-permissions>. Please allow 10 to 15 days to receive a response.

Figura 6d, ref. 31c (Pozo, I.; Majzik, Z.; Pavliček, N.; Melle-Franco, M.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L.; Pérez, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15488.)

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.



J | A | C | S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 15488–15493

Communication
pubs.acs.org/JACS

Figura 8, ref. 38 (Mayer, P. J.; El Bakouri, O.; Holczbauer, T.; Samu, G. F.; Janáky, C.; Ottosson, H.; London, G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5158.)

This is an open access article published under a Creative Commons Attribution (CC-BY) License, which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the author and source are cited.



JOC The Journal of Organic Chemistry

pubs.acs.org/joc Article

Structure–Property Relationships in Unsymmetric Bis(antiaromatics): Who Wins the Battle between Pentalene and Benzocyclobutadiene?[†]

Péter J. Mayer, Ouissam El Bakouri, Tamás Holczbauer, Gergely F. Samu, Csaba Janáky, Henrik Ottosson,* and Gábor London*

Cite This: *J. Org. Chem.* 2020, 85, 5158–5172

Read Online

Figura 9, ref. 42b (Troisi, A.; Orlandi, G. J. Phys. Chem. B **2005**,109, 1849.)

Band Structure of the Four Pentacene Polymorphs and Effect on the Hole Mobility at Low Temperature



Author: Alessandro Troisi, Giorgio Orlandi

Publication: The Journal of Physical Chemistry B

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2005

Copyright © 2005, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Figura 11b, ref. 54 (Soe, W.; Manzano, C.; Renaud, N.; de Mendoza, P.; De Sarkar, A.; Ample, F.; Hliwa, M.; Echavarren, A. M.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. *ACS Nano*, **2011**, 5, 1436.)

Manipulating Molecular Quantum States with Classical Metal Atom Inputs: Demonstration of a Single Molecule NOR Logic Gate



Author: We-Hyo Soe, Carlos Manzano, Nicolas Renaud, et al

Publication: ACS Nano

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2011

Copyright © 2011, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.



Figura 13, estructura de rayos X, ref. 57 (Márquez, I. R.; Castro-Fernandez, S.; Millán, A.; Campaña A. G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705.)

Confirmation Number: Pending [Print Friendly Format](#)
 Order Date: 08-Mar-2022 Includes Publisher Terms and Conditions

1. Chemical communications 0,00 EUR

Article: Synthesis of distorted nanographenes containing seven- and eight-membered carbocycles.

Order License ID	Pending	Publisher	ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
ISSN	1364-548X	Portion	Image/photo/illustration
Type of Use	Republish in a thesis/dissertation		

[View Details](#) [Print License](#)

Figura 15, ref. 63a (Schubert, C.; Margraf, J. T.; Clark, T.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 988.)

Confirmation Number: Pending [Print Friendly Format](#)
 Order Date: 20-Mar-2022 Includes Publisher Terms and Conditions

1. Chemical Society reviews 0,00 EUR

Article: Molecular wires--impact of π -conjugation and implementation of molecular bottlenecks.


Order License ID	Pending	Publisher	ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, ETC.]
ISSN	0306-0012	Portion	Image/photo/illustration
Type of Use	Republish in a thesis/dissertation		

[Hide Details](#)

LICENSED CONTENT

Publication Title	Chemical Society reviews	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Molecular wires--impact of π -conjugation and implementation of molecular bottlenecks.	Publication Type	Journal
Author/Editor	CHEMICAL SOCIETY (GREAT BRITAIN)	Start Page	988
Date	01/01/1972	End Page	998
Language	English	Issue	4
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland	Volume	44

Figura 21 a y b, ref. 84 (Kawai, S.; Takahashi, K.; Ito, S.; Pawlak, R.; Meier, T.; Spijker, P.; Canova, F. F.; Tracey, J.; Nozaki, K.; Foster, A. S.; Meyer, E. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 8122.)

 **ACS Publications**
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Competing Annulene and Radialene Structures in a Single Anti-Aromatic Molecule Studied by High-Resolution Atomic Force Microscopy

Author: Shigeki Kawai, Keisuke Takahashi, Shingo Ito, et al
Publication: ACS Nano
Publisher: American Chemical Society
Date: Aug 1, 2017
Copyright © 2017, American Chemical Society


PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Figura 22, ref. 85 (Li, D.-Y.; Qiu, X.; Li, S.-W.; Ren, Y.-T.; Zhu, Y.-C.; Shu, C.-H.; Hou, X.-Y.; Liu, M.; Shi, X.-Q.; Qiu, X.; Liu P.-N., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12955.)

 **ACS Publications**
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Ladder Phenylenes Synthesized on Au(111) Surface via Selective [2+2] Cycloaddition

Author: Deng-Yuan Li, Xia Qiu, Shi-Wen Li, et al
Publication: Journal of the American Chemical Society
Publisher: American Chemical Society
Date: Aug 1, 2021
Copyright © 2021, American Chemical Society


PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Figura 23, ref. 86 (Fan, Q.; Yan, L.; Trip, M. R.; Krejci, O.; Dimosthenous, S.; Kachel, S. R.; Chen, M.; Foster, A.; Liljeroth, P.; Gottfried, J. M. *Science* **2021**, 372, 852.)




Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope
Author: Qitang Fan, Linghao Yan, Matthias W. Tripp, Ondřej Krejčí, et al.
Publication: Science
Publisher: The American Association for the Advancement of Science
Date: May 21, 2021
Copyright © 2021, The American Association for the Advancement of Science

Permissions Request

AAAS may not control the rights to the image you wish to use. Please submit your request directly to the publisher by following the guidelines at <https://www.science.org/content/page/reprints-and-permissions>. Please allow 10 to 15 days to receive a response.

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

Figura 26, ref. 100 (Pavliček, N.; Majzik, Z.; Collazos, S.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L. *ACS Nano* **2017**, 11, 10768.)



Generation and Characterization of a meta-Aryne on Cu and NaCl Surfaces
Author: Niko Pavliček, Zsolt Majzik, Sara Collazos, et al.
Publication: ACS Nano
Publisher: American Chemical Society
Date: Nov 1, 2017
Copyright © 2017, American Chemical Society


PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Figura 30, ref. 122 (Ikawa, T.; Yamamoto, Y.; Heguri, A.; Fukumoto, Y.; Mukarami, T.; Tagaki, A.; Masuda, Y.; Yahata, K.; Aoyama, H.; Shigeta, Y.; Tokiwa, H.; Akai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10853.)



Could London Dispersion Force Control Regioselective (2,2) Cyclodimerizations of Benzyne? YES: Application to the Synthesis of Helical Biphenylenes
Author: Takashi Ikawa, Yuta Yamamoto, Akito Heguri, et al.
Publication: Journal of the American Chemical Society
Publisher: American Chemical Society
Date: Jul 1, 2021
Copyright © 2021, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Figura 33 c, ref. 135 (Kruger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (39), 11945.)



Decacene: On-Surface Generation

Author: Diego Peña, Francesca Moresco, Gianarelio Cuniberti, et al

Publication: Angewandte Chemie International Edition

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Aug 17, 2017

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Ms. Berta Álvarez Pérez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

Figura 33 d, ref. 136 (Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. *ACS Nano*, **2020**, *14*, 1011.)



Dodecacene Generated on Surface: Reopening of the Energy Gap

Author: Frank Eisenhut, Tim Kühne, Fátima García, et al

Publication: ACS Nano

Publisher: American Chemical Society

Date: Jan 1, 2020

Copyright © 2020, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Esquema 8, imagen, ref. 139 (Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326.)



Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy

Author: Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Bruno Schuler, et al.

Publication: Science

Publisher: The American Association for the Advancement of Science

Date: Sep 14, 2012

Copyright © 2012, The American Association for the Advancement of Science



Permissions Request

AAAS may not control the rights to the image you wish to use. Please submit your request directly to the publisher by following the guidelines at <https://www.science.org/content/page/reprints-and-permissions>. Please allow 10 to 15 days to receive a response.

Figura 35 c, ref. 143 (Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.)



From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot

Author: Bruno Schuler, Sara Collazos, Leo Gross, et al

Publication: Angewandte Chemie

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Jul 1, 2014

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Ms. Berta Álvarez Pérez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

Figura 35 d, ref. 144 (Vilas-Varela, M.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Pérez, D.; Guitián, E.; Gross, L.; Peña, D. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17697)



[19]Dendriphene: A 19-Ring Dendritic Nanographene

Author: Diego Peña, Leo Gross, Enrique Guitián, et al

Publication: Chemistry - A European Journal

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Nov 8, 2018

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Ms. Berta Álvarez Pérez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.





El objetivo de esta tesis doctoral se dirige a estudiar la aplicación de la química de arinos a la síntesis de HPCs que contengan anillos de ciclobutadieno en su estructura, incluyendo derivados con geometría lineal que pueden considerarse análogos de acenos (CBD-oligoacenos). El estudio preliminar, teórico y experimental, de las propiedades electrónicas de estos HPCs con anillos de ciclobutadieno, que combinan corrientes de anillo aromáticas y antiaromáticas en sus estructuras, muestra un grado significativo de deslocalización electrónica a lo largo del sistema conjugado a la vez que una notable estabilidad, lo cual sugiere su potencial aplicación como nuevos semiconductores orgánicos y/o como cables moleculares.